

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**La arcilla ílítica como componente de pastas para la
obtención de porcelanas eléctricas de alta resistencia
mecánica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Fernando Sandoval del Río

DIRECTOR:

Julia María González Peña

Madrid, 2015

Fernando Sandoval del Río

TP
1981
058



* 5 3 0 9 8 5 5 3 5 9 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-044119-4

LA ARCILLA ILITICA COMO COMPONENTE DE PASTAS PARA LA OBTENCION
DE PORCELANAS ELECTRICAS DE ALTA RESISTENCIA MECANICA

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



BIBLIOTECA

© Fernando Sandoval del Río
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-6001-1981

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

LA ARCILLA ILITICA COMO COMPONENTE DE PASTAS
PARA LA OBTENCION DE PORCELANAS ELECTRICAS
DE ALTA RESISTENCIA MECANICA

FERNANDO SANDOVAL DEL RIO

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO
DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

DIRECTORA

JULIA M^ª GONZALEZ PEÑA

PONENTE

ENRIQUE GUTIERREZ RIOS

Mi sincero agradecimiento a Doña Julia M^a Gonzalez Peña por su constante apoyo y aliento.

Expreso también mi agradecimiento:

A Don Enrique Gutierrez Ríos, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, por su amabilidad al presentar esta Tesis.

A Don Vicente Aleixandre Ferrandis por la ayuda que en él siempre he encontrado.

A Don Jesús M^a Rincón López y a Don Jose Luis Sacedón Adelantado por la colaboración prestada.

A Don B. Miguel Angel del Carpio Conde, a Don Salvador de Aza Pendás y Don Jose Ramón Jurado Ejea por su aportación a esta Tesis.

A Don Enrique Díaz Garrido, a Don Alfonso Goday Val y a Doña Socorro Benito Bernabé por su colaboración.

A Doña M^a del Carmen Alvarez-Estrada Fernandez-Castrillón por la confección de esta Tesis.

A todos los compañeros del Instituto de Cerámica y Vidrio que han colaborado a la realización de esta Tesis.

INDICE

1. <u>Porcelanas eléctricas. Revisión bibliográfica.</u>	
1.1. Introducción.	2
1.2. Nociones sobre la porcelana.	4
1.3. Evolución de las pastas utilizadas en la fabricación de la porcelana eléctrica.	6
1.3.1. Porcelanas triaxiales de alta alúmina.	11
1.3.1.1. Componente inerte: alúmina.	12
1.3.1.2. Fundentes.	16
1.3.1.3. Componente plástico.	18
1.3.1.3.1. Clasificación mineralógica de las arcillas. ..	19
1.3.1.3.2. Características físicas de los cristales arcil- llosos.	23
1.4. Factores que afectan a la resistencia mecánica de la porcelana. Defectos de estructura.	31
1.4.1. Porosidad.	33
1.4.1.1. Desarrollo de la porosidad durante las diferen- tes etapas de la cocción.	34
1.4.2. Fases sólidas: cristalinas y vítreas.	42
1.5. Propiedades dieléctricas de los materiales aislantes	46
1.6. Porvenir de la porcelana como aislante.	51
2. <u>Justificación del trabajo.</u>	53
3. <u>Parte experimental.</u>	
3.1. Materiales.	56
3.1.1. Materias primas.	56
3.1.2. Composición y preparación de las pastas de porcela- na.	58
3.2. Métodos.	61
3.2.1. Métodos empleados en el estudio de los caolines y arcillas ílticas.	61
3.2.1.1. Análisis químico.	61

3.2.1.2. Análisis de fines cristalinos.	61
3.2.1.3. Determinaciones físicas y tecnológicas.	69
3.2.2. Métodos empleados en el estudio de productos acabados.	71
3.2.2.1. Determinaciones fisicoquímicas.	71
3.2.2.2. Determinaciones físicas y tecnológicas.	75
4. <u>Resultados experimentales y discusión.</u>	
4.1. Materias primas.	81
4.1.1. Materias primas no plásticas.	81
4.1.2. Materias primas plásticas.	81
4.1.2.1. Caolines.	81
4.1.2.1.1. Estudio estadístico de las características geométricas de los cristales kaolíticos.	94
4.1.2.2. Arcillas.	105
4.2. Producto acabado.	119
4.2.1. Producto obtenido a partir de pastas que contienen caolín como único componente plástico.	119
4.2.2. Producto obtenido a partir de las pastas que con- tienen mezclas caolín-arcilla como componente plás- tico.	141
4.2.2.1. Pastas en cuya composición intervienen mezclas del caolín I con las distintas arcillas.	142
4.2.2.2. Pastas en cuya composición intervienen mezclas del caolín II con las distintas arcillas.	165
4.2.2.3. Pastas en cuya composición intervienen mezclas del caolín III con las distintas arcillas.	183
4.3. Consideraciones finales sobre el conjunto de resulta- dos.	202

5. <u>Ensayos adicionales. Previsión de futuros ensayos.</u>	209
6. <u>Conclusiones.</u>	213
7. <u>Bibliografía.</u>	

1. PORCELANAS ELECTRICAS. REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1. Introducción.

Desde los comienzos de la industria eléctrica se hizo sentir la necesidad de disponer de materiales aislantes relativamente sencillos, con propiedades mecánicas apropiadas.

El esfuerzo realizado hasta hoy en la búsqueda de nuevos materiales y en la modificación de propiedades de algunos de los primeramente considerados como convenientes, ha sido enorme.

En este esfuerzo son muchos los logros conseguidos, pero la industria eléctrica, en su desarrollo constante, necesita de materiales con especificaciones cada día más estrictas. Por ello no es de extrañar la gran atención que en la actualidad sigue dedicándose al tratamiento de temas relacionados con la consecución de dichos materiales.

En un principio, los aisladores eléctricos eran fabricados con materiales orgánicos pero pronto hubieron estos de ser abandonados porque se comprobó que la humedad que retenían destruía sus propiedades aislantes. En seguida dos materiales se manifestaron como convenientes: el vidrio y la porcelana.

Estos materiales comenzaron a utilizarse hacia 1.850, al necesitar de ellos los servicios de transmisiones telegráficas de los ferrocarriles. A esta primera experiencia le siguió una segunda en el año 1.880, esta vez para cumplir necesidades surgidas en la construcción de líneas de alta tensión para la transmisión de energía eléctrica. Puede decirse que desde entonces hasta nuestros días la porcelana y el vidrio son los materiales más utilizados en la fabricación de aisladores; tan extenso empleo se debe, en buena medida, a la capacidad de estos materiales para mantener sus propiedades eléctricas y mecánicas cuando son expuestos al medio ambiente y a las descargas eléctricas, aún en lugares húmedos y contaminados. Otro factor que favorece su empleo es la posibili-

dad de hacer piezas de los más variados tamaños y formas.

En cuanto a los materiales cerámicos, en estos años se han desarrollado, junto a la porcelana triaxial clásica, otros materiales tanto para ser usados en las líneas de conducción eléctrica como en la de aparatos o sistemas básicamente eléctricos. Entre esos materiales cabe citar la esteatita, la forsterita, la alúmina de gran pureza, la berilia, etc. Algunos de ellos, con especificaciones especiales, son usados en la construcción de tubos electrónicos de cerámica-metal, en la de soportes para circuitos integrados, etc.

Los vidrios, por su parte, han prestado una ayuda paralela y el desarrollo experimentado por ellos es comparable al de los materiales cerámicos. Junto a los vidrios se han desarrollado los que podrían calificarse como sus derivados: los materiales vitrocristalinos; muchos de ellos tienen un gran porvenir y algunos han demostrado ya su utilidad en usos específicos tales como la de garantizar uniones entre materiales heterogéneos, dentro de determinadas piezas.

En la revisión que haremos a continuación nos referiremos de un modo especial a materiales cerámicos y, más concretamente, a porcelanas, puesto que porcelanas son los productos que se obtienen y estudian en este trabajo.

De todos es sabido que después de la última guerra se produjo una rápida extensión mundial de la electrificación, así como un progresivo aumento de los voltajes de transmisión, desde 132 hasta 750 Kilovoltios, en algunos países. Esto dió lugar a una gran demanda de aisladores a menudo de mayor tamaño y, sobre todo, de elevada calidad técnica. Hay que tener en cuenta, a este respecto, que los aisladores utilizados en líneas de alta tensión son, en la mayor parte de los casos, componentes mecánicos de las mismas

que sirven de apoyo a los conductores, viéndose sometidos a enormes esfuerzos de flexión. Por esto no es de extrañar que el mayor volumen de trabajo de investigación se haya polarizado hacia la consecución de materiales con mejores propiedades mecánicas. En este sentido, dentro de las porcelanas para baja frecuencia, es la porcelana con alúmina la que más desarrollo ha alcanzado a nivel comercial. Este producto es obtenido a partir de pastas triaxiales en las que el cuarzo es sustituido parcial o totalmente por el citado óxido.

1.2. Nociones sobre la porcelana.

La porcelana es un material cerámico y como tal duro y heterogéneo, que se compone de varias fases: la cristalina, que a su vez puede ser heterogénea, la vítrea y otra constituida por espacios vacíos (poros y grietas).

La porcelana se obtiene a partir de pastas en las que entran a formar parte un componente plástico, uno inerte o de relleno y un fundente.

El componente plástico se halla constituido por una o varias arcillas, siempre con participación importante de las caoliníticas; el inerte, en las pastas tradicionales, es la sílice en formas diversas, y el fundente es normalmente un material feldespático.

Entre ellos, el componente plástico aporta, además de la plasticidad necesaria para el moldeo de las piezas, la cohesión que estas precisan durante la cocción; el material inerte actúa como diluyente del plástico moderando la contracción de las piezas y proporcionándolas estabilidad de forma; el fundente, por su parte, durante la cocción da lugar a la formación de un líquido que al solidificar en el enfriamiento forma una masa embebadora de los cristales del producto, cristales que son los que

producen la rigidez y la resistencia mecánica necesarias a la porcelana.

Los trabajos en los que se estudian posibles modificaciones de constitución y por tanto de propiedades de estos materiales son numerosísimos. En ellos se atiende tanto a la selección de materias primas, como a la modificación de las técnicas de moldeado o de las condiciones de la cocción.

Ya a comienzos del presente siglo el caolín estructuralmente ordenado utilizado hasta entonces, se mezcló con otros materiales caoliníticos de redes imperfectas, con plasticidad mucho mayor, que son los conocidos como "ball clay" o arcilla en bolas, que pronto demostraron mejorar la calidad de la porcelana.

En cuanto al componente inerte, hacia 1.930, la sílice calceodónica, utilizada con mucha frecuencia hasta entonces, se sustituye casi en su totalidad por cuarzo cristalino; este proporciona mayor constancia a las composiciones de las pastas y una disminución en el agrietamiento de los productos. Más adelante el cuarzo cristalino es sustituido por arena de cuarzo, cambio muy beneficioso desde el punto de vista económico.

El fundente más reiteradamente utilizado es el feldespatopotásico, si bien en los últimos años, especialmente en Norteamérica, se ha intensificado el empleo de la sienita nefelina.

La porcelana clásica se haya hoy comercializada en dos versiones, conocidas con los nombres de porcelana dura y porcelana blanda.

La primera de ellas de origen europeo continental, se obtiene a partir de pastas formadas por 40-50% de componente plástico, 35-45% de cuarzo y 15-20% de feldespato. Este material tiene una temperatura de cocción superior a 1.300°C.

Las pastas de porcelana blanda, fabricadas en Inglaterra y

USA, tienen una composición similar, pudiendo el cuarzo ser reemplazado por otro material refractario y el feldespató por sienita nefelina. Esta porcelana tiene un margen de cocción comprendido entre 1.150 y 1.250°C. La porcelana blanda, respecto a la anterior, tiene menos coste de fabricación a causa de su menor temperatura de cocción, y es utilizable en gran número de usos, sin embargo la porcelana dura se considera como de mejor calidad.

1.3. Evolución de las pastas utilizadas en la fabricación de la porcelana eléctrica.

Según queda dicho, las piezas de porcelana empleadas como aisladores a menudo deben soportar grandes esfuerzos sobre todo de flexión. Como en cuanto a la energía eléctrica, la tendencia actual es la de ir a líneas de tensiones cada vez mayores, los aisladores a intercalar entre ellas deben cumplir especificaciones cada vez más estrictas, especialmente en lo que a sus características mecánicas se refiere.

Así, las composiciones de este tipo de porcelana deben proporcionar a las piezas algunas propiedades básicas entre las que cabe destacar: una resistencia mecánica en verde lo suficiente para permitir el manejo cómodo de la pieza; discretos valores de contracción en el secado y en la cocción; capacidad de absorción de agua 0,0...; coeficiente de dilatación de $5,0-6,8 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ y una resistencia mecánica en cocido de $650-1.050 \text{ Kp/cm}^2$.

A la resistencia mecánica nos referiremos reiteradamente en este trabajo, uno de cuyos objetivos es mejorar concretamente esta propiedad, para determinadas composiciones.

En cuanto a propiedades dieléctricas, es preciso que posean según von Hippel (1), algunas como las siguientes: una

constante dieléctrica de 6,0-7,0; un factor de potencia de 0,006-0,010 a 1 Mc.; una conductividad eléctrica de 10^{-12} - 10^{-14} ohm⁻¹ x cm⁻¹, una temperatura T_0 comprendida entre 200 y 500°C. y una rigidez dieléctrica de 100-160 Kvol/cm.

El esfuerzo por mejorar estas propiedades es constante, centrandose unas veces en cuestiones relativas a las operaciones de moldeo o a las condiciones de la cocción y, con más frecuencia, en la selección y tratamiento de las materias primas.

En cuanto a este último apartado, existen dos tendencias; según una de ellas se mantienen las composiciones clásicas, formadas por cuarzo, feldespato y caolín, y se mejoran en lo posible sus calidades a todos los niveles; según otra, se busca la mejora de propiedades de la porcelana por sustitución parcial o total de algunos de sus componentes.

Entre los tres componentes anteriormente citados, es el inerte el que ha recibido mayor atención. De todos es conocido el esfuerzo constantemente dedicado a obtener granulometrías óptimas en la arena de cuarzo, característica que ha demostrado ser altamente positiva en cuanto a la consecución de mejoras notables en la resistencia mecánica del producto. Así, ya en 1.951, Sane y Cook (2) logran aumentar considerablemente esta propiedad en las porcelanas por ellos obtenidas, cuando la molienda del cuarzo aumenta de 25 a 100 horas. Lester (3) consigue resultados parecidos por molienda de todos los componentes una vez obtenida la barbotina, previo control de la granulometría, especialmente en el plástico. Bulavín y Demidova (4) realizan este mismo tipo de ensayos, atendiendo especialmente a la buena dispersión del cuarzo y del feldespato. El Kolali y Sallam (5) logran mejorar las propiedades de porcelanas clási-

cas, atendiendo, tanto a la consecución de un moldeado óptimo de los componentes, como a las condiciones óptimas de moldeo y cocción de las piezas.

La tendencia a que venimos refiriendonos está especialmente informada por un espíritu de ahorro e intenta evitar en lo posible el empleo de componentes distintos de los clásicos que, en general, resultan más costosos.

En cuanto a la variación básica en el componente inerte, existen a su vez dos tendencias: en una de ellas, el cuarzo se sustituye en parte o en su totalidad por otro material inerte, pero también ocurre en ocasiones que el material se enriquece notablemente en sílice.

Respecto al efecto del cuarzo sobre la resistencia mecánica de la porcelana, ha habido gran polémica, hasta que en 1.962 Schüller (6) postuló que dicho efecto dependía de la concentración del cuarzo. Si esta era alta, siendo el diámetro de los cristales mayor que la distancia entre ellos, predominaban las tensiones de compresión en la fase vítrea que reforzaban la resistencia mecánica, haciéndose esta mayor a medida que la concentración aumenta, hasta alcanzarse un límite. Si por el contrario la concentración del cuarzo es pequeña, predominarán las tensiones de tracción en la fase vítrea, debilitando el producto, cuya resistencia se hace menor a medida que aumenta la concentración, hasta que se alcanza un valor de esta para la cual las tensiones se hacen de compresión.

En 1.969 se comprobó (7) que el efecto de la concentración del cuarzo sobre la resistencia mecánica, consiste en que cuando aquella es pequeña su efecto es nocivo, ya que, parece ser que en la fase vítrea predominan unas tensiones radiales que crean huecos debilitando la estructura, mientras que cuando el

cuarzo se encuentra en concentración elevada, predominan fuerzas tangenciales que la refuerzan.

Son varios los materiales utilizados para sustituir al cuarzo en las composiciones de porcelana.

Johnson y Robinson (8) en un trabajo reciente hacen una revisión del tema. En ella los autores recuerdan que una de las primeras sustituciones del cuarzo fué realizada en 1.924 por Watkin quien utilizó en su lugar el circón. Encontró el autor, que este material aumentaba la resistencia mecánica del producto, sin embargo, el circón además de encarecer excesivamente la porcelana, la hace a causa de su elevada densidad, excesivamente pesada; por otra parte el producto obtenido tenía un margen de cocción estrecho.

La wollastonita fué otro material utilizado como sustituyente del cuarzo, especialmente la forma de alta temperatura. De nuevo el estrecho margen de cocción de este producto era una importante desventaja.

Otras porcelanas que han demostrado poseer buenas propiedades son las obtenidas a partir de pastas formadas por arcilla, talco y silimanita cocidas a temperaturas de hasta 1.250°C.

Entre los materiales ensayados como inertes hay que anotar la mullita. La adición de este material lleva consigo el aumento de la resistencia mecánica de la porcelana pero parece que favorece su deformación pirolástica.

La cristobalita se ha añadido asimismo como tal a las pastas, consiguiéndose con ello una estructura más homogénea del producto y una mayor resistencia mecánica del mismo.

La cristobalita aparece en gran proporción, en las porcelanas que llevan su nombre y que comenzaron a fabricarse en Japón. En las composiciones de estas porcelanas se sustituye el cuarzo

y parte del feldespato de las pastas tradicionales, por determinados fundentes alcalinos de elevado contenido en sílice y tamaño de cristal especialmente pequeño, materiales, que por otra parte, en las zonas donde se emplean son baratos y abundantes. Estos materiales son menos puros que las arenas y feldespatos usados comúnmente, y contienen cantidades relativamente importantes de los óxidos Fe_2O_3 y TiO_2 , por lo que las pastas deben cocerse en atmósfera reductora para evitar los defectos que puede producir la descomposición de ambos óxidos. En los productos finales, la sílice queda en forma de cristobalita ultrafina, circunstancia que favorece su resistencia mecánica.

Sin duda, la mayor parte de la demanda de porcelana eléctrica para alta tensión y baja frecuencia queda hoy atendida con la porcelana de alúmina, obtenida al sustituir parte o todo el cuarzo de la porcelana clásica por aquel óxido.

Señalemos, que otros materiales también cerámicos han alcanzado en los últimos años un notable desarrollo en el campo de los aislantes para media y alta frecuencia. Nos referimos a la esteatita. Este material comenzó a tener importancia alrededor de 1.930, y fué estudiado por primera vez en España por Alvarez-Estrada en 1.950 (9).

La esteatita se fabrica actualmente en dos modalidades. Una de ellas es la que se utiliza para frecuencias medias, obtenida a partir de pastas formadas por 70% de talco, alrededor de 10% de carbonato bórico y el resto por caolín y feldespato. La otra es la ultraesteatita o esteatita para frecuencias altas, obtenida a partir de pastas formadas por 80-90% de talco, alrededor de un 10% de carbonato bórico y pequeñas adiciones de caolín o ball clay. La temperatura de cocción de estos dos tipos de esteatita suele variar entre 1.250 y 1.330°C. De los dos tipos de esteatita mencionados, en el segundo se atiende de manera espe-

cial al control del régimen de enfriamiento, con el fin de limitar el crecimiento cristalino favoreciendo al máximo la resistencia mecánica del producto. La esteatita es un material muy apreciado en la fabricación de piezas de tamaño pequeño y mediano, pero sobre todo que requieran tolerancias especialmente elevadas.

1.3.1. Porcelanas triaxiales de alta alúmina.

Como antes se dijo, son estas, las obtenidas a partir de pastas clásicas en las que el cuarzo es sustituido parcial o totalmente por alúmina.

Austin y col. publican en 1.946 uno de los primeros trabajos en que se especifican las ventajas de la porcelana de alúmina (10), hablando ya de mayores márgenes de cocción, de menor deformación de las piezas y de mayores blancura y resistencia mecánica.

En una revisión realizada por Bloor (11) se dice que, en 1.949 la Industria Británica de la Porcelana Eléctrica solicitó de la correspondiente Asociación de Investigación (Brit. Ceram. Res. Asso.) un programa para mejorar la calidad de este material. En el trabajo entonces realizado parece que ya se logró un material, en cuya composición se introdujo bauxita fuertemente calcinada y bien molida, con resistencia mecánica doble al que contuviera igual cantidad de cuarzo. En otros ensayos del mismo programa se usaron también cianita y silimanita en lugar del cuarzo y, en parte, del feldespatos. Los resultados que en él se lograron ayudaron al desarrollo posterior de la porcelana de alúmina.

El uso de este tipo de porcelana se generalizó en la década de los 50 y hoy mantiene toda su vigencia.

Este material se fabrica fundamentalmente con proporciones de alúmina que varían entre el 20 y el 60%. Sin embargo las porcelanas aluminosas más frecuentes son las que contienen entre el 20 y el 40% de este óxido. También se han fabricado porcelanas

con un contenido de alúmina de hasta el 99% para usos especiales, pero por esta razón su tratamiento no es de este lugar.

Con carácter meramente orientativo, en la tabla I, aparecen valores de resistencia mecánica recogidos en la literatura, de las porcelanas más frecuentemente utilizadas como aislantes de alta tensión y baja frecuencia.

TABLA I

Tipo de porcelana	Resistencia mecánica a la flexión (Kp/cm ²)
Porcelana clásica dura.....	400-700
Porcelana clásica blanda.....	775-985
Porcelana Japonesa.....	975
Porcelana con 20% de alúmina.....	1.055-1.265
Porcelana con 40% de alúmina.....	1.410-1.760

La porcelana de alta alúmina es muy empleada en la fabricación de aisladores de gran tamaño.

Los trabajos realizados sobre este tipo de porcelanas durante los últimos 20 años son muy numerosos; muchos de ellos están relacionados con sus materias primas. A continuación hacemos una revisión de los mismos.

1.3.1.1. Componente inerte: alúmina.

En estas pastas la alúmina se introduce en formas diversas. A tal fin es frecuente utilizar la alúmina propiamente dicha pero también se hace uso de la bauxita.

La roca bauxítica, como se sabe, se halla formada por gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), diasporo y bohemita (ambos de fórmula HALO_2). La utilización de este material presenta algunas ventajas respecto al uso de la alúmina como tal. Así, la bauxita, al ser una materia prima natural, es más barata y, debido a su constitución quí

mica, es más reactiva; ocurre que la alúmina que ella aporta agota la sílice excedente del caolín formándose mullita, lo que mejora las propiedades mecánicas del producto. La bauxita tiene también algún inconveniente, como es el de obligar a efectuar las cocciones en atmósfera reductora, a causa de los óxidos de hierro y titanio que normalmente contiene, para evitar defectos de hinchamiento que se pueden producir a causa de la descomposición de ambos óxidos.

La alúmina propiamente dicha se emplea en dos formas: en forma calcinada y en forma fundida, siendo más frecuente el uso de la primera, especialmente debido a su menor precio.

Son varios los autores que estudian la relación existente entre tamaño de grano de la alúmina y características de la porcelana de la que forma parte.

Dinsdale y Wilkinson (12), ya en 1.960, hacen un estudio detenido sobre la relación: tamaño de grano de alúmina calcinada-resistencia mecánica de la porcelana. Comienzan los autores por construir gráficas que relacionan esta propiedad con la porosidad interna de productos en cuya composición interviene alúmina con diámetros equivalentes comprendidos entre 1 y $52\mu\text{m}$. (Fig. 1). Por extrapolación determinan en cada caso la resistencia mecánica que correspondería a porosidad nula. Con los valores así obtenidos construyen la gráfica: resistencia mecánica a porosidad cero-diámetro equivalente de alúmina (Fig. 2).

Según los resultados obtenidos, una disminución del tamaño de grano de la alúmina entre 52 y $6,5\mu\text{m}$. lleva consigo un progresivo aumento de la resistencia mecánica. Para tamaños menores la resistencia de la porcelana correspondiente disminuye.

Esta conclusión, siempre que se utilice la alúmina en forma calcinada, es confirmada en trabajos posteriores tales como los de

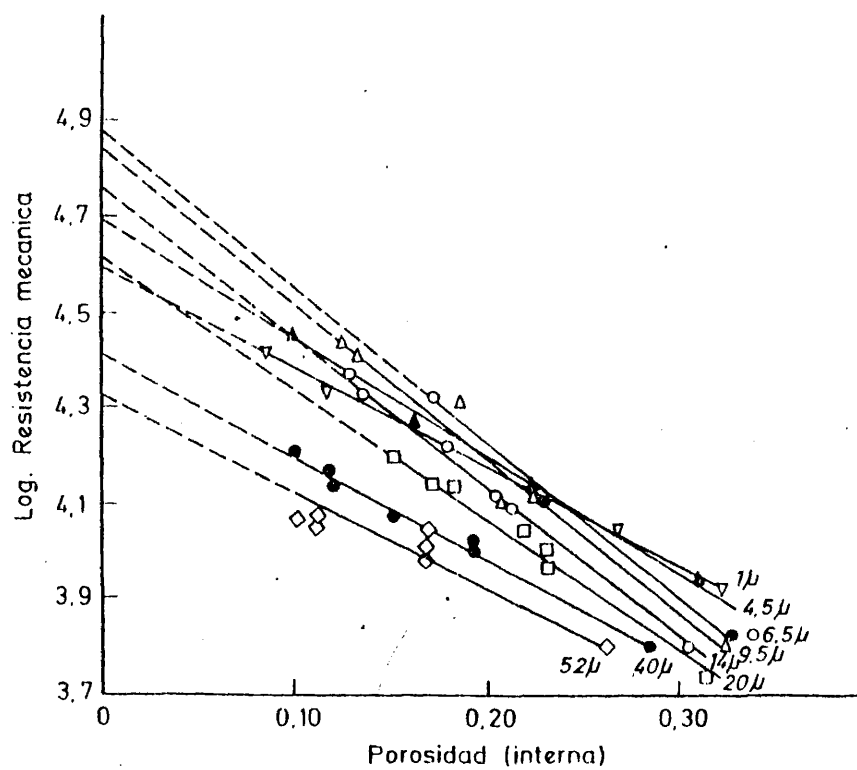


Fig.1.--Relación resistencia mecánica a la flexión--porosidad en porcelanas de alta alúmina, según Dinsdale y Wilkinson (12).

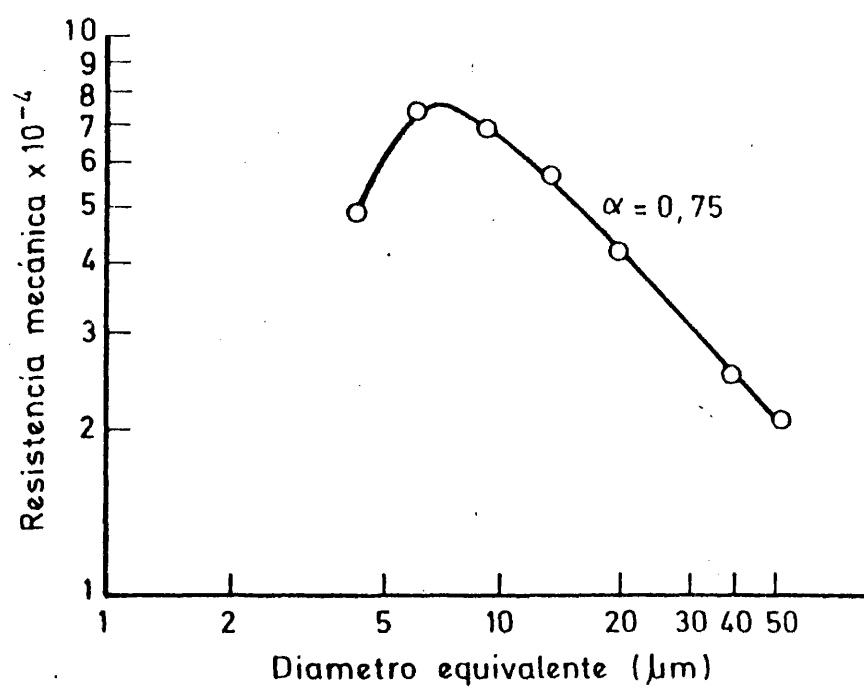


Fig.2.-Relación resistencia mecánica a porosidad cero-
-diámetro equivalente de alúmina según Dinsdale
y Wilkinson (12).

Floyd y col. (13), de Warsaw y Seider (14) y de Schüller y Koch (15).

Estos últimos autores utilizan para sus ensayos, junto a la alúmina calcinada, la fundida. Usan alúminas con distintas granulometrías y diferentes grados de molienda. Algunas de sus conclusiones son las siguientes:

Con alúmina fundida, la resistencia mecánica de la porcelana aumenta siempre al disminuir el tamaño de grano, siendo máxima cuando este es de 1-2 μ m.

Con alúmina calcinada, en cambio, el autor encuentra que el mejor comportamiento lo presentan alúminas con diámetros equivalentes comprendidos entre 3 y 5 μ m. Puede ser de interés anotar aquí que según Schüller, la máxima resistencia mecánica no se obtiene cuando la densidad del producto es máxima, sino cuando este ha sido cocido a temperaturas como de 30°C superiores.

De acuerdo con este autor, la alúmina de grano grueso, de 15 a 20 μ m. de diámetro equivalente, se comporta frente a la formación de mullita de modo parecido al cuarzo. Así, con ella aparece mullita secundaria a temperaturas relativamente bajas que luego, a unos 1.400°C se disuelve en parte. Con alúmina más fina parece que no hay redisolución de mullita o existe en muy pequeña proporción. Por otra parte, comprueba que la alúmina en su forma α no se altera a través del proceso de formación de la porcelana; solo lo hace la alúmina existente en formas menos estables.

Para Schüller una molienda apropiada de la alúmina ayuda a la no formación de agregados de corindón en el producto, circunstancia que favoreciendo la homogeneidad de su estructura, mejorará sus propiedades.

1.3.1.2. Fundentes.

La alta refractariedad de la alúmina hace que en la formulación de estas pastas se introduzcan con frecuencia fundentes de la máxima actividad posible.

Como se sabe, los feldespatos potásico y sódico (ortosa y albita) son los más empleados en cerámica, principalmente a causa de su gran abundancia. Son especialmente utilizados los potásicos porque ayudan a dar una fase vítrea con mayor viscosidad que dificulta la deformación de las piezas. En las porcelanas electrónicas la presencia del ión sodio (albita), por su mayor movilidad resta propiedades aislantes al producto pero facilita la disolución del cuarzo (aportado por el componente plástico) lo que llevará consigo un aumento de resistencia mecánica. Esto como promiso parece resolverse en buena medida, con el uso de la sienita nefelina, fundente frecuentemente utilizado en los últimos años, sobre todo en Canadá y en Estados Unidos. La sienita nefelina es un producto natural que contiene el mineral nefelina, $\text{Na}(\text{AlSi})\text{O}_4$ junto a feldespatos sódico y potásico, además de algunos minerales accesorios. La formula unidad de la nefelina, teóricamente se puede considerar formada por dos fórmulas unidad de tridimita, Si_2O_4 en las que uno de los átomos de silicio hubiera sido sustituido por uno de aluminio, compensandose el defecto de carga con la presencia de sodio.

El aumento de resistencia mecánica merced a la utilización de este material es producido por disolución de sílice en la fase vítrea. Según el diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$, la nefelina y la sílice libre no pueden coexistir por lo que, en la cocción, reaccionan para formar feldespato, haciendo desaparecer el peligro de la presencia de cuarzo en el producto.

La disminución de conductividad eléctrica con el aumento del radio iónico ha hecho que se piense en compuestos portadores de

metales alcalinotérreos como fundentes convenientes para porcelanas electrotécnicas. Así, Budnikov y Meslennikowa (16), refiriéndose a porcelanas aluminosas, dicen obtener productos con buena resistencia mecánica (de unos 1.800 Kp/cm^2) en los que, merced a la sustitución de los iones alcalinos por alcalinotérreos, sus propiedades eléctricas: resistividad eléctrica y ángulo de pérdidas, se ven mejoradas.

Por otra parte, se sabe que el ión litio, por su gran actividad, favorece la formación de fase vítrea con propiedades físicas convenientes. Esta es la causa de que compuestos que lo contienen, sean introducidos en ocasiones como parte del fundente en porcelanas de este tipo. Así, según experiencias de Fernandez Muro y Ferrando (17), mezclas de talco con sienita nefelina y espodumena (que aportará el litio), dan porcelanas electrotécnicas con muy buenas propiedades.

En todo caso, por el momento, en España el fundente principalmente utilizado en las formulaciones de este tipo de porcelana es el feldespató potásico. Seguramente, una investigación racional de nuestras materias primas permitiría fabricar materiales con calidades superiores, al permitir utilizar fundentes mejores pero cuyo precio es hoy prohibitivo al tener que ser importados.

1.3.1.3. Componente plástico.

El componente plástico o componente arcilloso es el que menos modificaciones ha sufrido en las formulaciones de pastas para porcelanas de alta alúmina.

Sin embargo, en el campo cerámico en general, existen desde hace años tendencias que buscan su disminución y aún su eliminación para evitar las limitaciones que impone; esto se logra con técnicas especiales en el proceso de fabricación entre las

que destacan las de prensado isostático. No obstante, estas técnicas adolecen a su vez, de defectos entre los que no puede olvidarse su alto precio.

Así, el empleo del componente arcilloso en cerámica sigue hoy poseyendo total vigencia y los intentos de conocer mejor sus propiedades para seleccionarl^{as} y mantener las precisas en en cada caso, merecen la mayor atención.

1.3.1.3.1. Clasificación mineralógica de las arcillas.

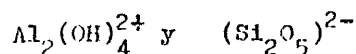
Las arcillas son materiales naturales pulverulentos, formados fundamentalmente por minerales laminares; estos minerales hacen que las arcillas, al ser mezcladas con cantidades apropiadas de agua den masas plásticas que, como tales pueden ser moldeadas por métodos cerámicos.

Bajo el punto de vista mineralógico, las arcillas se dividen clásicamente en tres grupos: las caoliníticas, las ilíticas y las montmorilloníticas. Como se sabe, son las pertenecientes a los dos primeros grupos las más importantes desde el punto de vista cerámico.

El grupo del caolín incluye los minerales siguientes: nacrita, dikita, caolinita y haloisita. Sus estructuras tienen una característica común, la de estar formadas por láminas constituida cada una de ellas por una capa tetraédrica de sílice y una octaédrica de gibsita modificada.

Si imaginamos una capa de gibsita colocada directamente sobre una de sílice y que de cada tres oxidrilos uno de ellos este sustituido por un ión oxígeno del "vértice libre" de la capa tetraédrica, haciendo de unión entre ambas, tendremos una imagen de una lámina de caolinita. Escribiendo las fórmulas unidad correspondientes a las capas modificadas de gibsita y de

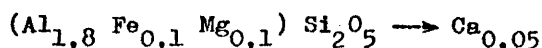
sílice respectivamente como:



y uniendo ambas obtenemos la fórmula unidad teórica de los minerales del caolín (o caoliniticos): $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$, que también puede escribirse: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Un cristal de un mineral caolinitico se hallará formado por un gran número de estas láminas que formarán un conjunto comparable a las hojas de un libro. Nótese que entre las láminas no existen uniones iónicas sino secundarias, producidas por puentes de hidrógeno de los grupos hidroxilo de la capa octaédrica con oxígenos vecinos de la tetraédrica. Para que dicha unión sea efectiva las posiciones mutuas de ambos son solo algunas: cada una caracteriza a uno de los cuatro minerales caoliniticos antes citados. De entre ellos, para nosotros la caolinita es el más importante seguido de la haloisita.

En las redes complejas de estos minerales, con frecuencia ocurren sustituciones que dan lugar a cambios importantes en su estructura y por tanto, en su comportamiento. A este respecto, en cerámica son de especial interés los minerales englobados en el nombre genérico de caolinita desordenada y que son los que proceden de la sustitución de parte del aluminio de su capa tetraédrica por iones tales como el hierro o el magnesio. Una fórmula típica de caolinita desordenada es la siguiente:



quedando el calcio como ión de cambio.

Las caolinitas desordenadas poseen propiedades físicas diferenciadas entre las que destaca su gran plasticidad; constituyen el componente principal de la ball clay, materia prima fun-

damental en la fabricación de diversos materiales cerámicos entre ellos las porcelanas electrotécnicas.

Haciendo avanzar más el proceso de condensación se puede suponer que dos capas tetraédricas de sílice quedan unidas, una por cada lado, a una de gibsita o a una de brucita. Así se producirán teóricamente dos minerales: la pirofilita, de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y el talco de fórmula $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, de los cuales, por sustituciones diversas, puede considerarse derivado otro de los grupos de minerales de la arcilla: el de la montmorillonita, al que pertenecen la nontronita, la beidellita, la hectorita, la saponita y, además el que da nombre al grupo: la montmorillonita, al que también se conoce con el nombre de esmectita.

En estos minerales las láminas ya no se hallan unidas por puentes de hidrógeno como en el caso de los caolíníticos, sino por simples fuerzas de Van der Waals, al enfrentarse solo los tetraedros de la red. Tales fuerzas son destruidas con facilidad, lo que hace fácilmente accesibles las superficies internas de estos minerales, que presentan características especiales, como la de su alta superficie específica y la de ser hinchables y tixotrópicos. En cerámica solo tienen un interés relativo en cuanto que la presencia de pequeñas cantidades de los mismos puede modificar ostensiblemente las propiedades de caolines o de arcillas.

En cuanto a los minerales micáceos, solo los muy finos aparecen en las arcillas; a veces son estas micas primarias, a veces micas secundarias.

Cuando en la pirofilita la sustitución del silicio, que para dar lugar a la montmorillonita difícilmente tiene lugar en más de un tercio de ese átomo por fórmula unidad, avanza hasta

un átomo completo, si el átomo entrante es el aluminio se produce el anión: $Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2^-$.

Cuando la carga negativa del mismo se compensa con la positiva del ión potasio, teóricamente se produce la mica potásica o moscovita de fórmula: $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ o también: $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$.

En la moscovita el potasio está fuertemente retenido, no es cambiabile y une de tal forma las superficies adyacentes que estas ya no son accesibles a moléculas o iones, como en el caso de los montmorillonitoides.

Muchas arcillas naturales contienen minerales micáceos, en ocasiones moscovita, pero en mucha mayor proporción, otros en principio derivados de este mineral: los ilíticos. Aparecen estos especialmente en las arcillas sedimentarias, a menudo asociados con montmorillonita o con caolinita. Por sí mismos constituyen el componente principal de las arcillas cerámicas importantes como las de construcción.

La variación desde moscovita a illita se produce según unos autores por efecto de una sustitución decreciente de silicio por aluminio en la capa tetraédrica de la red, lo que haría disminuir la proporción de potasio; según otros, por una sustitución progresiva de iones potasio por iones hidroxonio. En cualquier caso, parece estar claro que existe una serie que parte de la moscovita con un 11,8% de K_2O en su análisis químico y llega a minerales con proporciones de este óxido del 3%. El comportamiento térmico de la illita es parecido al de los minerales kanditícos.

Además de estas estructuras fundamentales habría que considerar la de otros minerales próximos a los arcillosos y también importantes en cerámica. Por otra parte, no puede olvi-

darse la existencia de materiales formados por capas mixtas. De igual manera que las láminas con redes 2:1 quedan unidas por fuerzas de Van der Waals en minerales simples, pueden unirse también alternativamente láminas de distintos minerales como illita y montmorillonita, clorita y vermiculita, clorita e illita, etc., no separables por métodos físicos y que, aún en pequeñas cantidades, estarán transmitiendo propiedades especiales a las arcillas que los contienen.

1.3.1.3.2. Características físicas de los cristales arcillosos.

El avance del conocimiento de los fenómenos inherentes a las relaciones arcilla-agua y de los relacionados con las transformaciones de esta a altas temperaturas, ha hecho que se conceda una especial atención a las características físicas, forma y tamaño de sus constituyentes. En esta tarea han sido fundamentales, como se sabe, las técnicas de microscopía electrónica, habida cuenta de las pequeñas dimensiones de los cristales arcillosos.

La caolinita, en general, presenta forma pseudoexagonal; su dimensión mayor con frecuencia varía entre 0,3 y 5 μ m., con espesores comprendidos entre 0,05 y 2 μ m.

Con frecuencia, una cristalinidad deficiente comporta formas menos perfectas y tamaños menores de cristal.

Las caolinitas desordenadas, base de las ball clay, presentan cristales particularmente pequeños, como de hasta 0,02 μ m., lo cual se atribuye a las sustituciones que tienen lugar en su red con las consiguientes distorsiones de la misma, en cuanto que estas circunstancias deben perturbar el normal crecimiento cristalino.

Entre los minerales kandíticos, el único que no tiene for

ma lumínica es la halosilita; presenta estas formas tabulares y de liatón con longitudes máximas en general no superiores a las 2 micras, abundando especialmente los cristales menores de 1 micra. Aparece con frecuencia acompañando a la caolinita y es importante detectar su presencia porque puede ser responsable de problemas de orientaciones durante el moldeo de las piezas cerámicas.

Los cristales montmorilloníticos son difíciles de observar aisladamente. En general, en la observación al microscopio electrónico aparecen estos agrupados formando a modo de masas algodonosas. Cuando los cristales montmorilloníticos se han podido aislar, se ha comprobado que sus diámetros varían como entre 0,02 y 0,2 micras. En todo caso, parece que el tamaño apreciado depende mucho del grado de dispersión de la muestra, condicionado en buena medida a su vez, por la naturaleza de los iones de cambio.

Los cristales illíticos presentan aspectos que pueden ser considerados como intermedios entre los caoliníticos y los montmorilloníticos. Existen entre ellos finas y extensas placas con diámetros comprendidos entre unas 20 y 36 micras, pero también hay pequeñísimos cristales, casi del tamaño de los montmorilloníticos, y otros de tamaños intermedios y con aspecto que les hace difíciles de distinguir de los de caolinita; esto hace pensar en la existencia de partículas en apariencia individuales formadas por ese mineral e illita.

Cuando se habla de tamaño de partícula de materiales pulverulentos, caso de las arcillas, se puede estar haciendo referencia a sus dimensiones reales, como son estas a las que acabamos de referirnos, o bien a sus diámetros equivalentes, que serían los de las esferas con su mismo volumen.

El primer tratamiento corresponde a los resultados de los métodos microscópicos, el segundo a los que se obtienen en las determinaciones granulométricas clásicas, por sedimentación, por ejemplo.

Así, al hablar de tamaño de partícula de una arcilla, según hace notar Gonzalez Peña (18) hay que distinguir los siguientes conceptos:

- Intervalo de diámetros equivalentes de partícula.
- Distribución de dichos diámetros en el intervalo dado.
- Intervalo de diámetros reales de partícula, determinados por microscopía electrónica.
- Distribución de dichos diámetros reales en el intervalo dado.

Es importante la acción que las características físicas de la arcilla, a las que venimos de hacer referencia, tienen por sí mismas sobre su comportamiento cerámico. Esto en buena parte se debe a su influencia en la superficie disponible del material para entrar en contacto con el agua y con las partículas vecinas en las operaciones de moldeo y, más tarde con estas últimas a través del proceso de cocción.

Esta superficie disponible es en realidad la superficie específica del material, el área en metros cuadrados que posee un gramo del mismo.

La influencia que la forma y tamaño de partícula tiene sobre la superficie específica de un sólido pulverulento, en general, es bien conocida. Recordemos el sencillo razonamiento que Grimshaw hace al respecto (19).

Comenzemos por observar la influencia del tamaño. Para ello supongamos que el sólido se halla constituido en su totalidad por esferas de igual peso específico. Si estas esferas poseen

radios $10R$ y R cm. sus volúmenes respectivos vendrán expresados por:

$$\frac{4}{3}\pi(10R)^3 \text{ y } \frac{4}{3}\pi R^3 \text{ cm}^3$$

Si ρ es el peso específico del material considerado, el número de esferas de radio $10R$ en un gramo del mismo vendrá dado por la expresión:

$$\frac{1}{\frac{4}{3}\pi(10R)^3 \rho}$$

y el de esferas de radio R será:

$$\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho}$$

Las superficies ocupadas por las esferas de radios $10R$ y R en un gramo de material serán respectivamente:

$$\frac{1}{\frac{4}{3}\pi(10R)^3 \rho} \times 4\pi(10R)^2 = \frac{3}{10R\rho} \text{ y } \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} \times 4\pi R^2 = \frac{3}{R\rho}$$

de donde se deduce la relación siguiente:

$$\frac{\text{superficie de las esferas de radio } 10R \text{ en 1 gramo}}{\text{superficie de las esferas de radio } R \text{ en 1 gramo}} = \frac{3R}{3 \times 10R} = \frac{1}{10}$$

Es decir, que la superficie específica (superficie ocupada por las partículas en un gramo) de un sólido formado por esferas de $0,1$ micra de diámetro, será 10.000 veces mayor que si el diámetro de aquellas midiera 1 milímetro.

La influencia de la forma de la partícula puede comprobarse igualmente si se consideran formas diversas para partículas con un mismo peso específico, ρ . Sean estas formas las siguientes: esférica, cúbica, laminar y fibrosa.

En todos los casos representados en el cuadro de la figura 3, la dimensión mayor (el diámetro en el caso de la esfera) es de $2R$ cm, y la dimensión menor es XR , siendo X considerablemen





ESFERA	CUBO	PLACA	FIBRA
			
$\frac{4}{3}\pi R^3$	$8R^3$	$2R \times 2R \times XR = 4XR^3$	$2R \times XR \times XR = 2XR^3$
$\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho}$	$\frac{1}{8R^3 \rho}$	$\frac{1}{4XR^3 \rho}$	$\frac{1}{2XR^3 \rho}$
$4\pi R^2$	$6 \times (2R \times 2R) = 24R^2$	$2(2R)^2 + 4(2R \times XR) = 8R^2 + 8XR^2$	$4(2R \times XR) + 2(XR)^2 = 8XR^2 + 2XR^2$
$\frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = \frac{3}{R \rho}$	$\frac{24R^2}{8R^3 \rho} = \frac{3}{R \rho}$	$\frac{8R^2(1+X)}{4XR^3 \rho} = \frac{2(1+X)}{XR \rho}$	$\frac{2XR^2(4+X)}{2XR^3 \rho} = \frac{4+X}{XR \rho}$
Volumen de una partícula			
Nº de partículas por gramo			
Superficie de una partícula			
Superficie por gramo			

Fig.3.-Variación de la superficie específica con la forma de la partícula en un sólido pulverulento.

te menor que la unidad. En el caso de que las fibras y las placas tengan una relación longitud menor/longitud mayor de 1:10, por ejemplo, siendo $R = 1$ y $X = 0,1$, la superficie específica de las distintas partículas vendrá dada por las expresiones siguientes.

Cuando las partículas son laminares, la superficie específica viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{2(1+X)}{XR\rho} = \frac{2(1+0,1)}{0,1R\rho} = \frac{2,2}{0,1R\rho} = \frac{22}{R\rho}$$

y cuando son fibrosas por:

$$\frac{4+X}{XR\rho} = \frac{4+0,1}{0,1R\rho} = \frac{4,1}{0,1R\rho} = \frac{41}{R\rho}$$

Cuando las partículas sean esféricas o cúbicas su superficie específica viene dada por la expresión indicada más arriba: $3/R\rho$.

La relación de superficies específicas para las cuatro formas consideradas será:

Esfera; cubo; lámina; fibra; 3: 3: 22: 41

Por esta razón los minerales filamentosos presentan una superficie específica mucho mayor que los laminares.

Naturalmente los valores indicados, tanto en cuanto a forma como a tamaño, solo tendrán validez en el caso de cristales ideales que distan mucho de las que encontramos en las materias primas cerámicas.

Concretamente en las arcillas, la superficie específica es mucho mayor de la que cabría esperar, debido principalmente a las fracturas y "arrugas" que en las partículas se producen durante su transporte en la naturaleza.

El trabajo realizado sobre la influencia práctica del conjunto de características físicas de una determinada arcilla sobre

propiedades de los materiales cerámicos en cuya composición interviene no es extenso. Esto se debe probablemente a la dificultad de llegar a conclusiones claras con materiales tan complejos como son las arcillas. Es muy difícil aislar sus propiedades físicas respecto a su composición y características mineralógicas, para relacionarlas luego con la variación de propiedades en los productos.

Por un lado, parece demostrado que una molienda apropiada de la arcilla mejora la resistencia mecánica de las piezas. Así, en 1.968 se observa en Alemania (20) que, al moler en seco un grueso caolín de Baviera se logra aumentar su superficie específica hasta $15 \text{ m}^2/\text{g.}$, consiguiéndose una elevación evidente en la refractariedad y en la resistencia mecánica a la flexión de la porcelana correspondiente.

Boudran y col. por su parte (21), estudian la influencia de la distribución de tamaños de los cristales existentes en la fracción granulométrica menor de 3 micras de diversos caolines franceses, con composiciones mineralógica y química similares, sobre propiedades en crudo y en cocido de productos de tipo grés chamotado fino. Según los autores, una curva de distribución regular en el caolín confiere las propiedades óptimas al producto.

La forma de los cristales arcillosos es observada en ocasiones para estudiar su efecto sobre la orientación de las partículas en las operaciones de moldeo, el cual, como se sabe puede producir serios inconvenientes (22), (23), (24).

En todo caso, repetimos, difícilmente se puede hablar por separado de las acciones de las características físicas de las arcillas. Un caso bien conocido, y al que ya hemos hecho referencia, en la práctica cerámica, es la sustitución en las formulaciones de porcelana, de parte del caolín propiamente dicho por

ball clay, que mejora la trabajabilidad de las pastas. Sin embargo, es un hecho bien sabido que la gran plasticidad de esta arcilla se debe, en parte, a su pequeño tamaño de cristal, pero se debe aún más a que la caolinita que la constituye es esencialmente desordenada. Este desorden debe favorecer su dispersión, condicionando el desarrollo de una superficie mayor. Por otra parte, los bordes desflecados de sus cristales son propicios a dar asiento a uniones de valencia rotas que, a su vez, pueden ser la base del cambio iónico y de los efectos coloidales.

En ocasiones se utilizan en lugar de estas arcillas otras basicamente no caolínificas que por su naturaleza aportan una alta superficie específica y una gran plasticidad.

Skawran y Heckroodt (25) realizan experiencias interesantes en las que sustituyen la ball clay de una porcelana tradicional por arcillas hinchables de capas mixtas illita-montmorillonita. Dicen los autores que los inconvenientes que hallan por el hinchamiento de las piezas pueden evitarse, consiguiendo, por otra parte, materiales con muy buena resistencia mecánica.

En el campo concreto de las porcelanas de alta alúmina, Koch en 1.967 (26) sustituye la ball clay por arcillas illíticas de alta superficie específica, comprobando extremos conocidos respecto a su acción beneficiosa en el comportamiento de las pastas durante el moldeo de las piezas y en las propiedades en crudo de estas, tales como resistencia mecánica, comportamiento durante el secado, etc.

En 1.970 el autor extiende estos ensayos a propiedades de las piezas después de la cocción (27).

Realiza estas experiencias en una pasta clásica de porcelana

na de alta alúmina (40%), en la que introduce modificaciones únicamente en su componente plástico; en el base intervenir a una serie de arcillas iliticas, muchas de ellas con elevada superficie específica. Comprueba la gran influencia que sobre la resistencia mecánica del producto acabado posee la proporción de Al_2O_3 por una parte y de SiO_2 por otra en este componente. En opinión del autor, otro factor muy importante es su superficie específica.

En el presente trabajo, siguiendo esta línea de investigación, se ensayan diversas materias primas plásticas españolas que presentan entre sí diferencias notables en cuanto a sus características físicas y fisicoquímicas.

Antes de acabar con el apartado que corresponde a materias primas, recordemos que, con el fin de disminuir en lo posible la temperatura de cocción de la porcelana dura en general y de la de alta alúmina en particular, es frecuente la adición a las pastas de pequeñísimas cantidades de compuestos llamados mineralizadores y cuya acción real es la de catalizadores de la cris-
talización (28), (29). Son utilizados a tal efecto con frecuencia: compuestos de hierro, óxidos de litio, magnesio, cinc, ti-
tanio, manganeso, titanatos de calcio y de magnesio, fluoruro cálcico, etc.

1.4. Factores que afectan a la resistencia mecánica de la porcelana. Defectos de estructura.

En las porcelanas electrotécnicas, entre todas las propiedades mecánicas: resistencia a la compresión, a la flexión, a la tracción, al impacto, modulo de Young o de elasticidad, etc., se elige la resistencia mecánica a la flexión como índice de su calidad por cuanto, según se dijo al principio, es la propiedad mecánica que más necesita. Esto no quiere decir que

en casos concretos no se realizan todas o parte de las otras determinaciones.

La preocupación por estas propiedades, tanto en cuanto técnicas para su determinación como a las causas de que dependen, es una constante en el estudio de las porcelanas electrotécnicas, pero se intensifica a comienzos de los años cincuenta.

La resistencia mecánica de la porcelana, como la de otros materiales, dependerá de un modo inmediato de las características de su estructura e indirectamente de los componentes y factores que la producen: materias primas, operaciones de moldeo, proceso de cocción, etc.

En realidad, todos los esfuerzos que se realizan para conseguir mejores propiedades del producto van encaminadas, ya sea de un modo razonado ya sea de un modo empírico, a la consecución de estructuras con un mínimo de defectos, para que la pérdida de propiedades respecto a las de las estructuras ideales sea mínima (30).

Dentro de las ideales se demuestra teóricamente que se comportan mejor las logradas a partir de composiciones triaxiales con alúmina que con cuarzo.

Consideremos la rotura de la porcelana como una transformación de la energía de deformación de la pieza en energía de superficie. Si el efecto es de tracción, en los extremos de la probeta se acumula antes de la rotura una energía de deformación por unidad de volumen que vale:

$$W = \frac{\sigma^2}{2E}$$

siendo σ la tensión (contrainte) por unidad de superficie y E el módulo de Young. Si S es la sección de la probeta, cuan

de σ obtiene el valor de rotura aparecen en la probeta dos superficies S nuevas y entonces la energía de superficie es igual a la de deformación en el volumen interesado por la rotura. Este sería el de un disco con base S y espesor teóricamente igual a la distancia existente entre dos planos atómicos a .

Así, se verificaría:

$$\frac{\sigma^2}{2E} \times S \times a = 2S\gamma$$

siendo γ la energía de superficie por cm^2 .

De aquí se deduce que:

$$\sigma^2 = \frac{4S\gamma E}{Sa}, \text{ de donde } \sigma = 2 \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \text{ dinas/cm}^2$$

Según esto, la resistencia mecánica en una probeta de alúmina pura se calcula que sería de $8,5 \times 10^5 \text{ Kp/cm}^2$, y en una de composición cercana a la de la porcelana clásica (que contuviera un 20% de alúmina y un 80% de sílice, aproximadamente), sería de $2,5 \times 10^5 \text{ Kp/cm}^2$. Estas cifras, que por supuesto están muy lejos de la realidad, indican sin embargo, un claro aumento de la resistencia mecánica con el contenido de alúmina en las pastas.

Concretandonos a las porcelanas triaxiales, los intentos para mejorar su resistencia mecánica se centran, de una parte en la consecución de formulaciones que teóricamente conduzcan a productos con una fortaleza máxima (porcelanas de alúmina, por ejemplo) y, conseguido esto, a lograr que su estructura resulte lo menos distorsionada posible en cuanto a los factores que la conforman: porosidad, fase vítrea y fases cristalinas.

1.4.1. Porosidad.

Según se dijo al principio, los productos cerámicos son

asimilables a sistemas formados por tres fases, una cristalina, homogénea o no, otra vítrea y una tercera formada por espacios vacíos, que pueden ser poros o grietas.

La porosidad puede estar producida por causa diversas como las siguientes:

- Por existir ya en los materiales de partida, alguno de los cuales puede tener poros dentro de los granos.
- Por quedar aire atrapado en la barbotina o mezcla cerámica.
- Por la aparición de vacíos en la masa cerámica, cuando desaparecen el agua y/o los aglomerantes orgánicos.
- Por la producción de gases provenientes de la descomposición de las arcillas o de compuestos que las acompañan tales como óxidos de hierro, carbonatos, e incluso por la expulsión de gases disueltos en el cuarzo, como señalan Warshaw y Seider (14).
- Por sobrecocción.

En general, la porosidad es de dos tipos, la abierta o accesible, también llamada aparente, y la cerrada o interna. La suma de ambas constituye la porosidad total o real de un producto.

Sobre porosidad en productos cerámicos, Aleixandre (31) ha hecho una amplia revisión, en la que estudia su influencia en propiedades tecnológicas, tales como: elasticidad, resistencia mecánica, resistencia a la helada, conductividad térmica, etc. Según indica, los poros pueden ser esféricos o de forma irregular; hallarse aislados o interconectados; pueden ser cerrados o accesibles desde el exterior por uno de sus extremos; asimismo puede haber canalículos que atraviesen todo el material (Fig. 4).

1.4.1.1. Desarrollo de la porosidad durante el proceso de cocción.

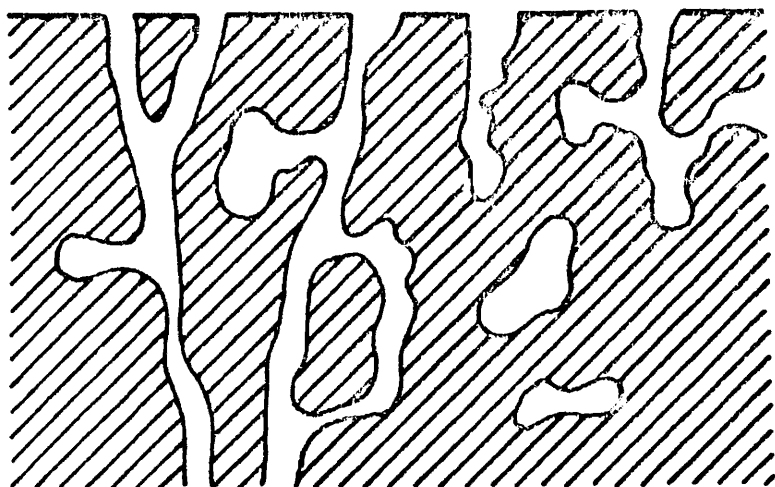


Fig.4.-Tipos de poros en un producto cerámico,
según Aleixandre (31).

Al comienzo de la cocción, cuando la materia orgánica y la humedad han sido eliminadas, la masa reaccionante se halla formada por un conjunto de partículas y aire retenido entre ellas. Cuando la temperatura se eleva, la masa contrae y fuerza algo a este gas intersticial a emigrar. Así, se puede alcanzar una situación en la que el flujo de la masa cerámica alrededor de los espacios ocupados por las burbujas de gases, deja atrapadas a estas, las cuales quedarán dentro del producto. Los gases ocluidos tienen en ese momento la misma temperatura que el resto de la masa cerámica y su presión es la de la atmósfera del horno. Al elevarse más la temperatura, los espacios vacíos, ocupados principalmente por aire, adoptan forma esférica bajo los efectos de la tensión superficial. Cuando el calentamiento es excesivo, la presión en el interior de las burbujas aumenta agrandándose estas. En el enfriamiento la presión en el interior de las burbujas disminuye y con ella, si la viscosidad lo permite, su tamaño. La superficie está generalmente libre de burbujas, debido a que el aire intersticial de la parte de la masa más próximo a aquella, más reblandecida que el resto, no puede ser retenido (32).

En la Fig. 5 aparece la evolución de la porosidad con la temperatura en un producto cerámico.

El tramo AB de la curva, corresponde a la primera parte del proceso de cocción, en el que la disminución de porosidad se debe especialmente a la aproximación mutua de las partículas reaccionantes. Hasta B el sistema de poros es abierto y los valores de la porosidad real y aparente iguales. A partir

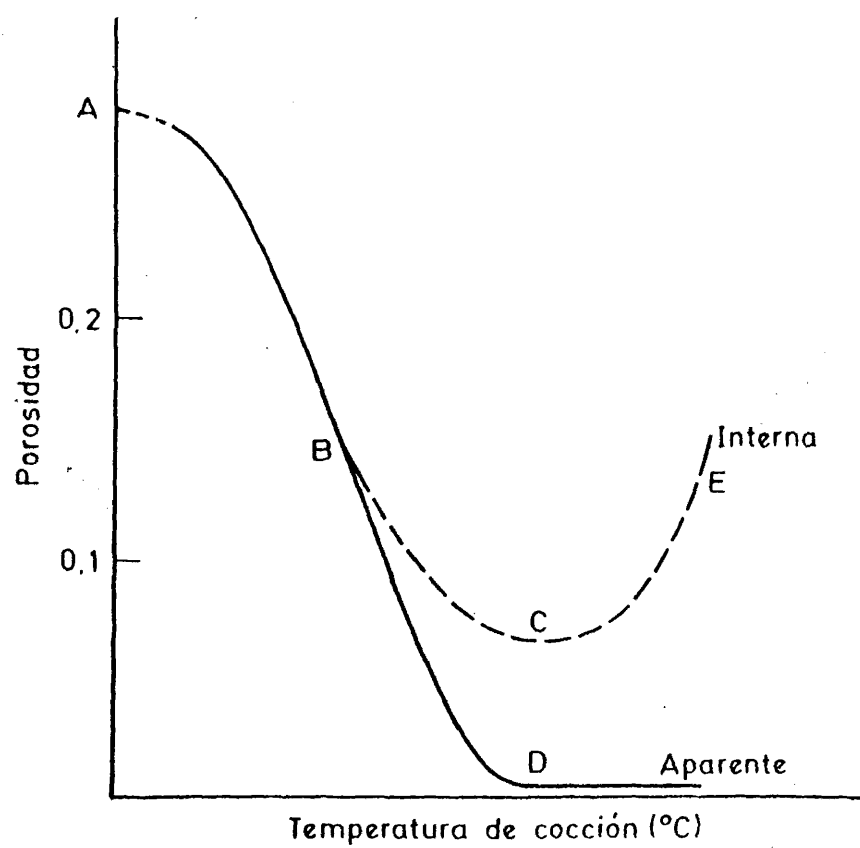


Fig.5.-Evolución de la porosidad de un producto cerámico con la temperatura, según Dinsdale y Wilkinson (12).

de B parte de los poros se cierran hasta que se alcanzan las condiciones del punto C, con porosidad cerrada apreciable y, las del punto D, con porosidad aparente prácticamente nula, simultáneamente. Posteriormente, tiene lugar el proceso de sobrecocción; durante el, aunque la porosidad aparente del producto no varía, los poros cerrados se agrandan dando lugar a un progresivo aumento de la porosidad interna (tramo CE).

Las condiciones de cocción en porcelanas electrotécnicas, como en otros materiales vitrificados, se eligen de modo que se alcancen las condiciones del punto D. Como puede verse en la figura, en esas condiciones queda una apreciable porosidad cerrada (entre un 5 y un 10%) difícilmente eliminable y que representa una seria limitación para el logro de materiales con altas especificaciones tecnológicas.

La resistencia mecánica a la flexión y la porosidad vienen relacionadas por la ecuación de Duckworth (33):

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BP}$$

en la que σ es la resistencia mecánica de un material cerámico con porosidad P , σ_0 , la resistencia mecánica del mismo material privado de porosidad y B la pendiente de la curva $\log \sigma - P$, que tiene un valor de 7, parece que independientemente del material de que se trate.

La sola observación de la ecuación anterior indica la acción negativa de la porosidad en la resistencia mecánica. Esta se comprende si se considera que en la superficie de los poros se produce acumulación de tensiones que actuarán debilitando la estructura del producto. Estas tensiones crecen cuando el tamaño de poro crece o no es homogéneo, cuando su

forma se aparta más de la esférica y cuando hay interacción entre poros vecinos.

Dinsdale y Wilkinson (12) ensayan el grado de validez de la ecuación de Duckworth en distintos materiales como loza, porcelana de huesos y porcelana de alta alúmina. Hallan que en todos los casos es válida dentro de los márgenes normales de cocción, durante los cuales el hábito de las representaciones $\log \sigma - P$, es el mismo. En la Fig. 2 pueden verse las rectas obtenidas en porcelanas de alta alúmina.

Cuando las temperaturas son muy altas, de modo que se llega a la sobrecocción de las piezas, las gráficas se apartan de la línea recta y aparecen representaciones como las recogidas en la Fig. 6. En ellas puede verse que en todos los casos el primer tramo sigue la ley exponencial de Duckworth, pero no así el segundo. Este presenta dos tendencias: en las pastas con alúmina de diámetro equivalente de 52, 40 y 20 micras, la resistencia mecánica aumenta ininterrumpidamente, incluso cuando la porosidad se hace mayor; en las que contienen alúmina de 14 micras y menores, la resistencia mecánica primero disminuye bruscamente al aumentar la porosidad por sobrecocción y luego vuelve a hacerse mayor. Este aumento de resistencia mecánica a temperaturas excesivamente altas lo explican los autores suponiendo que la fase fundida se proyecta en los poros ensanchados, cristalizando luego mullita secundaria que, según ellos, mejora la resistencia mecánica del producto.

De acuerdo con lo dicho, en la determinación de la porosidad interesa el volumen ocupado por los poros pero también la forma y orientación de los mismos.

Son varios los métodos utilizados en la medida de esa propiedad, usándose a veces para determinar la de un material de

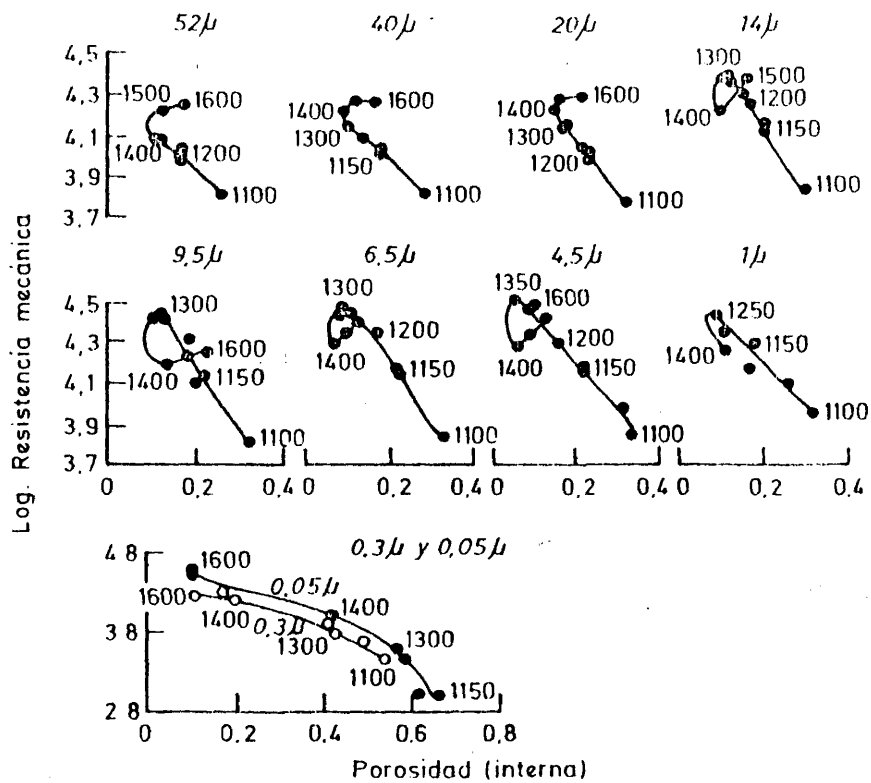


Fig.6.-Relación resistencia mecánica-porosidad a temperaturas elevadas, según Dinsdale y Wilkinson (12).

do más de uno, teniendo en cuenta la distinta validez de uno y otro y la gran diversidad de tamaños de poro en un mismo producto.

Son métodos frecuentemente usados a este fin, la porosimetría de alta y baja presión, la que utiliza isothermas de adsorción, la determinación de densidades real y aparente y los ópticos, tanto los que utilizan la microscopía lumínica como la electrónica (34).

Los métodos ópticos, son especialmente eficaces porque dan información sobre características de la porosidad que no se obtiene con los otros. Mediante ellos, además de la fracción de volumen ocupada por los poros, son medidas normalmente realizadas las de su superficie, de su forma, de su orientación, de su tamaño y de la distribución del mismo, entre otras; todas ellas son necesarias para poder justificar la influencia de la porosidad en las propiedades del producto. Recordemos que por microscopía fotónica solo pueden verse poros de 0,5 micras o mayores; los menores solo pueden ser observados por microscopía electrónica.

Para la utilización de los métodos microscópicos se emplea el principio de Cavalieri-Haquet, según el cual:

$$V_v = V_a = L_l = P_p$$

donde, V_v es la fracción de volumen ocupada por los poros, V_a la fracción de área, L_l la fracción lineal y P_p la fracción de puntos.

Por las causas dichas, el esfuerzo por aminorar la porosidad en los productos cerámicos es constante, a través de la literatura. Muchos de los métodos encaminados a lograrlo son ya clásicos. Así, son prácticas asíduas, el utilizar materias

primas con granulometrías muy controladas, de forma que las partículas más pequeñas ocupen los huecos dejados por las grandes, el empleo de vibración para favorecer el acomodamiento mutuo de las partículas irregulares, la utilización de una mínima cantidad de aglomerante orgánico, haciendo uso del prensado isostático, la precocción de determinados componentes, la utilización en los hornos, de atmósfera de gases difusibles, tales como helio, hidrógeno o vapor de agua. Los espacios vacíos de una masa cerámica que contienen estos gases, no solo no se agrandan bajo la influencia del aumento de la temperatura, sino que incluso disminuyen de tamaño o desaparecen.

1.4.2. Fases sólidas: cristalinas y vítrea.

Todo material cerámico tipo silicato de aluminio contiene entre sus componentes granos no disueltos: granos de cuarzo o de alúmina, por ejemplo.

En general, se da el nombre de "granos" en estas estructuras a individuos cristalinos de tamaño no muy pequeño, en muchas ocasiones con formas tendentes a equidimensionales y que en las pastas regulan su plasticidad y el comportamiento en el secado, y en el producto acabado quedan como parte integrante de su estructura. Cuando después de la cocción, la masa reaccionante se enfría, estos granos quedan sumergidos en un medio mitad vítreo y mitad cristalino, resultante de la reacción a altas temperaturas de los componentes fundente y plástico incorporados en las pastas de partida.

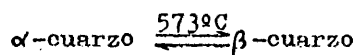
Así, en la estructura de un producto cerámico los granos del componente inerte quedan inmersos en un magma -fase vítrea- en cuyo seno se halla además otro componente cristalino: la mullita. Este compuesto normalmente aparece en dos formas:

la escamosa, equidimensional o primaria, producida por reacciones en estado sólido a partir de los silicoaluminatos del componente plástico, y la acicular o secundaria, formada por recristalización a partir de la fase vítrea.

Las propiedades tecnológicas del producto se verán condicionadas por las distintas fases a que acabamos de hacer referencia, en la medida en que cada una afecte a la estructura.

La diferente acción ejercida por la alúmina como material inerte respecto a la del cuarzo se debe en gran medida a su distinto comportamiento dilatométrico, que queda patente en la figura 7, según Gion (30).

De acuerdo con las gráficas de esta figura, en la porcelana de cuarzo (en proporciones discretas), las curvas dilatométricas de este y del resto de la masa formada por la fase vítrea y la mullita, se cruzan en un punto. Esto quiere decir, que en el enfriamiento la relación de fuerzas de tracción y de compresión en torno a los granos cambian de signo, lo que favorecerá su desprendimiento y aparición de fisuras. A este efecto hay que añadir la discontinuidad en la curva del cuarzo, producida por la variación de volumen que acompaña al cambio alotrópico de este material a 573°C, según la reacción:



y que dará lugar a una contracción adicional que puede llegar incluso a fisurar los propios granos de cuarzo.

En el caso del corindón (alúmina), la curva dilatométrica, por una parte, no presenta discontinuidad alguna; por otra su posición frente a la del conjunto fase vítrea-mullita, es tal que el signo de las fuerzas entre el inerte y su entorno es el mismo durante todo el enfriamiento. Esto disminuirá la propensión al agrietamiento, lo que no quiere decir que tampoco

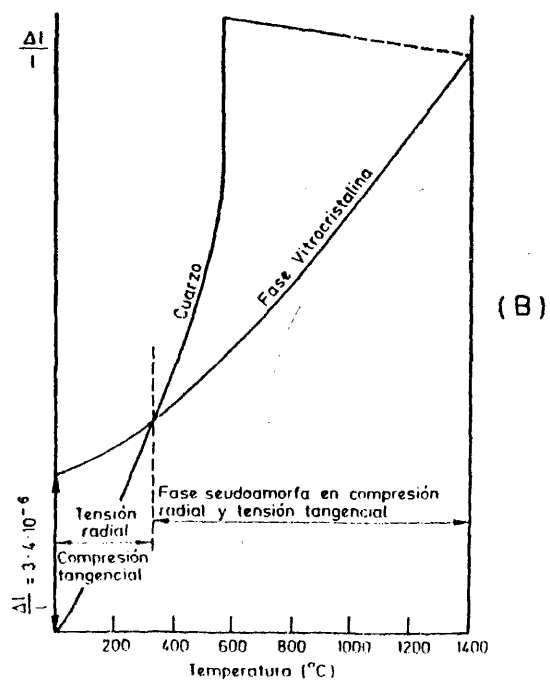
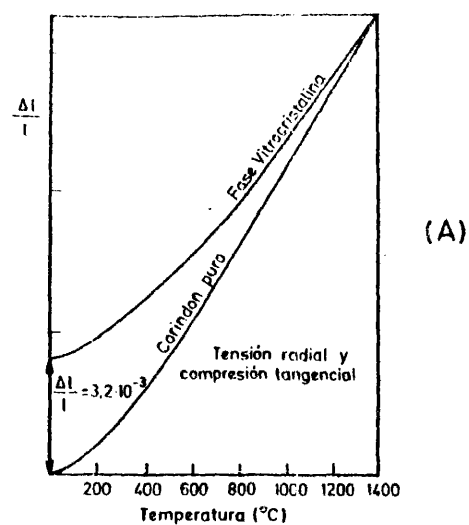


Fig.7.-Curvas dilatométricas de las distintas fases sólidas en porcelanas: A) de alúmina; B) de cuarzo.

en este caso sea nula.

Otro factor por el cual parece que el uso de alúmina mejora las propiedades tecnológicas de la porcelana, con respecto al cuarzo, es la posibilidad de ser usada en tamaños menores de grano, que favorecen la homogeneidad de la estructura. Por otra parte, la mayor fortaleza de este material mejora por sí sola la resistencia mecánica del producto. Según Eloyd y col. (13) la alúmina actúa sobre la resistencia a la flexión, siendo esta superior a la del producto que contiene cuarzo en idéntica proporción. Khandelwal y Cook (36) por su parte, hacen notar que para cada concentración de fundente hay un margen de concentraciones de alúmina para el que el crecimiento de resistencia mecánica es máximo, y hallan resultados óptimos con concentraciones de alúmina y de feldespato máximas a costa del componente plástico. Estos autores encuentran que en algunos productos cocidos la densidad máxima se obtiene a temperaturas 30°C por encima de aquella a la que la resistencia mecánica es máxima.

Según el criterio más extendido, solo a las más altas temperaturas (por encima de 1.210°C según Khandelwal y Cook) se disuelve algo de la alúmina incorporada.

Respecto a la mullita, no hay acuerdo en cuanto a la significación de las variaciones a que pueden conducir las distintas composiciones y los distintos procesos manejados en la fabricación de porcelanas con alúmina (37), (38). En general se admite que no son importantes.

Por su parte la fase vítrea, que contiene y une a las fases cristalinas, comporta todas las imperfecciones del vidrio, llevando consigo su estructura irregular propia que puede almacenar cripto-espacios vacíos, asimilables a poros planos a

escala atómica. La presencia de estas imperfecciones no puede olvidarse a la hora de justificar las propiedades de la porcelana. Por otra parte una fase vítrea que presente una microdureza elevada, una distribución de tensiones conveniente y con un mínimo de iones alcalinos, será óptima para una porcelana electrotécnica (26).

El estudio conjunto de fases de la porcelana se efectúa fundamentalmente por análisis químico. Concretamente para el de las cristalinas son normalmente usados los métodos de estructura y los ópticos. Entre los de estructura cabe citar: la difracción de rayos X, el análisis térmico diferencial y la espectroscopía infrarroja. Entre los ópticos: los de microscopía fotónica y electrónica, esta última en sus dos versiones, la de transmisión y la de barrido. Como parte integrante de las técnicas de óptica electrónica no pueden olvidarse la microdifracción, o difracción de electrones en el interior de la columna del microscopio y el microanálisis por espectrometría de rayos X. Estos últimos además de servir como métodos de identificación y de valoración, son cada día más utilizados en la determinación de propiedades físicas de los componentes que se detectan.

1.5. Propiedades dieléctricas de los materiales aislantes.

A continuación describimos someramente las propiedades mencionadas más arriba al hablar de la porcelana (Pag. 7)

1.5.1. Constante dieléctrica.

Como se sabe, el sistema constituido por un aislante situado entre dos electrodos, entre los que hay aplicada una diferencia de potencial, constituye un condensador. Así, un aislador en servicio, en una línea de tendido eléctrico, constituye un condensador, colocado como debe hallarse entre los so-

portes metálicos que lo fijan a la línea y los conductores de la misma.

Por otra parte, es bien sabido que la magnitud característica de un condensador es su capacidad C , que se define como la relación de la carga Q de cualquiera de los electrodos a la diferencia de potencial aplicada entre ellos. O sea:

$$C = \frac{Q}{V_{ab}}$$

La capacidad de un condensador se puede expresar en función del área A de los electrodos y la distancia d de separación de ellos; suponiendo que como dieléctrico intercalado se halla el vacío, la capacidad correspondiente C_0 vendrá dada por la expresión:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

siendo ϵ_0 la capacidad específica de inducción del vacío.

Cuando entre los electrodos se coloca otro dieléctrico cualquiera, la capacidad del condensador correspondiente, viene dada por:

$$C = \epsilon \frac{A}{d}$$

donde ϵ es la capacidad específica de inducción del dieléctrico correspondiente.

La relación C/C_0 se denomina constante dieléctrica del material, y es una medida de su capacidad de almacenamiento de energía eléctrica (40).

1.5.2. Angulo de pérdidas.

Un aislante teóricamente perfecto deberá transmitir ondas de corriente y tensión completamente desfasadas, en cuyo caso el ángulo de fase (θ) sería de 90° . Para los aislantes reales el ángulo de fase es algo menor de 90° . El ángulo de pérdidas δ es la diferencia entre 90° y el ángulo de fase, es decir:

$$\delta = 90 - \theta$$

Para los materiales cerámicos δ es generalmente menor de 5° .

1.5.3. Factor de potencia.

El factor de potencia es una medida de la energía perdida cuando un aislante transforma parte de la energía eléctrica en calor. El factor de potencia viene dado por la magnitud del ángulo de pérdidas:

$$\text{Factor de potencia} = \cos \delta$$

Cuando δ es menor de 5° , se verifica que el factor de potencia es aproximadamente igual a la tangente del ángulo de pérdidas.

1.5. Conductividad eléctrica.

En los materiales sólidos la densidad de corriente en un punto es proporcional al campo eléctrico, según la expresión:

$$\vec{J} = \phi \vec{E}$$

en la cual ϕ es una constante característica del material que se llama conductividad eléctrica. La ϕ es una propiedad específica de cada sustancia, por lo que determinar su valor es cada vez más trascendental en el estudio de materiales.

La conducción de electricidad en un material sólido puede ser debida a movimientos iónicos o electrónicos o a ambos al mismo tiempo, sin embargo, en el caso que nos ocupa, el mecanismo fundamental de conducción eléctrica es de tipo iónico, limitandonos por tanto, a la descripción del mismo.

El que exista conducción iónica en nuestros materiales, puede ser debido, entre otras causas, a la existencia de defectos de red cristalina por una parte, y a la existencia de iones móviles en la fase vítrea por otra.

Existen dos tipos de defectos de red bien conocidos, el

llamado defecto Frenkel, que ocurre cuando hay iones que saltan a posiciones intersticiales dejando atrás lugares vacantes, y el defecto de tipo Schottky que aparece cuando se forman simultáneamente una vacante de ión positivo y otra de ión negativo. Estos defectos dan lugar a conducción iónica debido a que las vacantes se mueven a través del retículo cristalino bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

El segundo mecanismo de conducción se explica, teniendo en cuenta que la fase vítrea posee una estructura relajada, a través de la cual los iones alcalinos y alcalinotérreos presentes en ella, se moverán, con mucha facilidad cuando el sólido esté sometido a la acción de un campo eléctrico.

1.5.4. Temperatura T_g .

Es la temperatura a la cual la conductividad eléctrica de un material es de $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$.

1.5.5. Rigidez dieléctrica.

La rigidez dieléctrica o resistencia a la perforación de un material es su resistencia a ser atravesado por la corriente eléctrica y es la propiedad que determina su capacidad para resistir un voltaje elevado.

La perforación de un material aislante puede ocurrir de varias maneras.

1) Caminos de conducción.

Debido al flujo de la corriente eléctrica, se congregan iones metálicos en los electrodos, donde se forman crecimientos arborescentes llamadas "dendritas", que pueden llegar a comunicar los electrodos a través del material produciéndose entonces un cortocircuito que provoca la perforación del aislante.

2) Ruptura térmica.

Cuando la conducción iónica genera una cantidad de calor que no puede disiparse por medio de la conducción térmica, y la temperatura del aislante se va elevando hasta que llega a fundirse.

3) Ionización por colisión.

Los electrones dentro de la estructura del material sometido a la acción de un campo eléctrico son acelerados por él a tales velocidades que se liberan más electrones por choque, creandose al mismo tiempo pares electrón-hueco. Al aumentar la intensidad del campo aplicado el proceso continúa a gran velocidad hasta que, para un determinado valor de aquel, se produce una avalancha de dichos pares, que produce la perforación del material.

4) Ruptura debida a descarga de gas.

Si el material consta de capas aislantes separadas por capas de aire o si hay burbujas de aire ocultas en su interior, su ruptura se puede iniciar por descarga del gas oculto.

Este hecho puede ocurrir por dos razones.

- a) Porque la intensidad del campo de ruptura del gas es mucho menor que la intensidad del campo de ruptura del aislante.
- b) Porque la intensidad del campo eléctrico en el gas es mayor que en el aislante, debido a la mayor constante dieléctrica de este último.

A causa de estas dos circunstancias, puede ocurrir una ruptura dieléctrica en el gas y establecerse en él una descarga. En tal caso, el aislante es bombardeado por los iones y electrones de la descarga, lo que da origen a descomposición del material y finalmente a su ruptura completa.

1.6. Porvenir de la porcelana como aislante.

Predecir el porvenir de las porcelanas aislantes actuales tiene el mismo riesgo que el de otros muchos materiales en uso. Su futuro puede estar vinculado a la convergencia entre ideas para cerámica e ideas para ingeniería, al acierto con que ambas sean expuestas y a su repercusión.

Lo que sí parece fuera de duda es que para lograr su supervivencia habrá que atender cuidadosamente a cuestiones como las siguientes:

- Las relativas a sus materias primas, incluido el control cuidadoso y, en su caso, la modificación de sus propiedades físicas.
- Las relacionadas con el tamaño de las piezas.
- Las que se refieren a operaciones de moldeo y condiciones de cocción.

Será preciso avanzar en el conocimiento del efecto de cada uno de estos factores, y aún de otros, sobre las estructuras de los productos en crudo y en cocido, causas últimas de sus propiedades.

Pueden hoy considerarse competitivos de las porcelanas, los plásticos, las resinas epoxi, solas o mezcladas con fibra de vidrio, entre otros materiales. Sin embargo, los productos cerámicos aún tienen ventajas evidentes sobre los demás; destacan entre estas, la de presentar una gran resistencia a la intemperie, a la erosión por tracking y centelleo y a la deformación a altas temperaturas.

32

2. JUSTIFICACION DEL TRABAJO

El hecho de que la porcelana de alta alúmina constituya un material electrotécnico de primera línea, justifica por sí mismo la gran atención que a su estudio y mejora de propiedades se le dedica en la actualidad.

Como ya se ha repetido, en este quehacer, la propiedad más investigada, por ser la que más importa a este tipo de material, es la resistencia mecánica y más concretamente la resistencia mecánica a la flexión. Tanto esta propiedad como las demás tecnológicas, para una composición base, se hallará condicionada por aquellos factores que de alguna manera provocan un alejamiento de la correspondiente estructura ideal, de acuerdo con lo dicho anteriormente.

El grado de perturbación de esa estructura estará vinculado a variables relativas a los procesos de moldeo de las piezas y de cocción de las mismas y a las relacionadas con cambios en las características físicas y fisicoquímicas de las materias primas con que fueron obtenidas las pastas de partida. Recordemos que en nuestro caso estas materias primas son: la alúmina como componente inerte, el componente fundente y el plástico.

Según quedó dicho en páginas anteriores, es este último sobre el que menos se ha trabajado, si no ha sido para eliminarlo o disminuir su proporción en lo posible con técnicas especiales como la del prensado isostático.

En el presente trabajo se pretende, conservando la composición base de una porcelana clásica de alta alúmina, estudiar detenidamente la acción producida por la sustitución de cantidades discretas de arcillas caoliníticas por ilíticas, en muchos casos con alta superficie específica.

Con este fin se comienza por hacer un detallado estudio

fisicoquímico y físico de un grupo de caolines y arcillas españolas, que van a ser utilizados en el trabajo como componente plástico de las pastas.

En los productos acabados se realiza el estudio de estructuras, considerando que sus variaciones se hallarán vinculadas a los cambios introducidos en el componente plástico (puesto que los otros factores, en principio, permanecen constantes); por otra parte, deberán ser estas la causa última de las variaciones observadas en las propiedades de los productos.

Con este estudio pretendemos aclarar aspectos concretos relacionados con los problemas que aquí se tratan y obtener porcelanas aluminosas con propiedades tecnológicas óptimas con un costo mínimo. Este mínimo costo se persigue mediante el uso de materias primas siempre españolas y en ocasiones no explotadas que, por otra parte, en ocasiones pueden permitir ahorrar energía a costa de una menor temperatura de cocción. Es, a su vez, finalidad esencial del trabajo, dar salida o enoblecer el uso de determinados caolines y arcillas de cocción blanca españolas, siendo el aquí estudiado uno de sus posibles nuevos empleos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales.

En este apartado se da cuenta de cuales son las materias primas utilizadas y cuales las pastas obtenidas con ellas, que serán las estudiadas en el presente trabajo.

3.1.1. Materias primas.

Pueden estas agruparse en los siguientes apartados:

3.1.1.1. Materia prima utilizada como componente inerte.

Alúmina calcinada comercial con tamaño medio de partícula de unas $5\mu\text{m}$, con un contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ del 99,50% y una proporción de Na_2O del 0,04%, suministrada por General de Aislados, S.A. En la tabla III aparecen los resultados de su análisis químico y en la figura 8 su curva de distribución granulométrica.

3.1.1.2. Materia prima utilizada como componente fundente.

Un feldespato potásico comercial, de tamaño medio de partícula de unas $15\mu\text{m}$, que contiene 11-12% de K_2O y 2-3% de Na_2O . En la tabla III se recogen los resultados de su análisis químico y en la figura 8 su curva de distribución granulométrica.

3.1.1.3. Materias primas utilizadas como componente plástico.

Estas a su vez forman dos grupos: caolines y arcillas.

3.1.1.3.1. Caolines.

Se les ha denominado como I, II y III. Su procedencia es la que a continuación se indica:

Caolín I.

Este es un material de color amarillento y tacto áspero. El yacimiento de donde procede, se encuentra en la margen derecha del río Eume, a 4 o 5 Km. del pueblo de Puente deume (La Coruña). Es un yacimiento de escasa potencia, explotado actualmente por Materiales Cerámicos de Jubia.

Caolín II.

Es una muestra de color blanco y tacto áspero. Procede de

un yacimiento situado a la altura del Km. 5 de la carretera Alhama de Aragón-Huevalos.

Caolín III.

Es un material de color blanco y tacto áspero que ha sido suministrado por Pickman S.A. (La Cartuja de Sevilla). Procede de un yacimiento situado en el término municipal de Puerto del Barquero (La Coruña).

Esta muestra fué ya estudiada por Sanchez Conde y García Vicente (42).

3.1.1.3.2. Arcillas ílílicas.

Arcilla de Albana de Aragón.

Es un material de color gris crema y tacto medianamente suave. El yacimiento de donde procede, es un montículo de 1 Km. cuadrado de base aproximadamente, que presenta un corte de 20 m. de ancho por 5 m. de alto. Esta situado en el término municipal de Albana de Aragón, en el paraje denominado "Cerro de la Muela" junto a la carretera Madrid-Barcelona, a la altura del Km. 209 (Zaragoza).

Esta muestra fué estudiada con anterioridad por Gonzalez Peña y Alvarez-Estrada (43).

Arcilla de Mérida.

Material de color gris y tacto áspero. Ha sido suministrada por la empresa C.A.S.A. de Mérida (Badajoz).

Arcilla de San Telmo.

Se presenta en forma de terrones grandes compactos de color blanco-grisáceo. Se extrae de pozos de unos 2 m. de profundidad y 1,20x0,70 m. de superficie, excavados en gran número en la parte más baja de una meseta, situada en el pago "Las Viñas", próximo a la carretera a El Cerro de Andévalo en su parte Oeste.

Este material ha sido estudiado por García Ramón y col. (44).

Arcilla Cabo Vidio.

Es un material de color verde claro, de tacto suave. Procede de un yacimiento que no tiene gran potencia, con 6 m. de altura por 10-15 m. de lado, el cual se encuentra junto a una carretera vecinal, a 600 m. de la carretera general Avilés-La Coruña, rebasada la playa Concha Artedo (Asturias). Es actualmente explotada por Refractorios Guisasola.

Arcilla Codosera.

Es un material de color rosáceo y tacto áspero. El yacimiento de donde procede constituye una veta de unos 15 m. de espesor, situado entre una capa de cuarzitas y una capa de pizarras. El yacimiento se encuentra en la ladera de la Sierra de Codosera por su parte Sur a 1 Km. del pueblo de Codosera (Badajoz). Es utilizada actualmente, aunque de forma intermitente por Asland.

3.1.2. Composición y preparación de las pastas de porcelana.

Con las materias primas anteriormente relacionadas, se han preparado una serie de pastas de porcelana de la siguiente composición:

Componente plástico	35 %
Feldespatos potásicos	25 %
α -Alúmina	40 %

De unas pastas a otras solose varió el componente plástico, que ha estado integrado por los caolines y mezclas de cada caolín con cada una de las arcillas ilíticas, de la siguiente composición:

1. Caolín 71 % - Arcilla 29 %
2. Caolín 63 % - Arcilla 37 %

3. Caolín 57 % - Arcilla 43 %.

estando referidos estos porcentajes al 35% con que el componente plástico integra la pasta. Por otra parte, se ha utilizado la fracción menor de 20 μ m de los caolines y arcillas, excepto la de Mérida de la que se emplea la muestra total. La razón de esto se dará más adelante.

Las pastas se han homogeneizado por vía húmeda, en molino de bolas durante 24 horas, tras lo cual, las correspondientes barbotinas se han vertido en moldes de escayola para eliminar la mayor parte del agua que contenían, y a continuación las masas obtenidas se han expuesto al ambiente el tiempo necesario para dejarlas con el contenido de agua mínimo que permitiera su extrusión.

Se han obtenido entonces, mediante una extrusionadora manual sin aplicar vacío, probetas de 4 mm. de diámetro y 60 y 120 mm. de longitud por una parte, y probetas de 10 mm. de diámetro y 15 mm. de longitud por otra. Estas probetas después de ser desecadas totalmente, se han cocido en un horno eléctrico de laboratorio a varias temperaturas, con una velocidad de calentamiento de unos 3°C/min., hasta alcanzar la temperatura máxima, habiéndose mantenido esta temperatura dos horas, tras lo cual, se han dejado enfriar a una velocidad de también unos 3°C/min.

Sobre las probetas crudas y cocidas se han efectuado las de terminaciones que se indicarán más adelante.

Las composiciones seleccionadas finalmente para su estudio se relacionan en la tabla II.

Tabla II

Composición de las pastas de porcelana seleccionadas.

Pasta	Componentes	Componente plástico (%)	Feldespató (%)	Alúmina (%)
A		Caolín I 35	25	40
A-1		Caolín I 20 A. Alhama 15	25	40
A-2		Caolín I 20 A. Mérida 15	25	40
A-3		Caolín I 22 A. San Telmo 13	25	40
A-4		Caolín I 25 A. Cabo Vidio 10	25	40
A-5		Caolín I 25 A. Codosera 10	25	40
B		Caolín II 35	25	40
B-1		Caolín II 20 A. Alhama 15	25	40
B-2		Caolín II 20 A. Mérida 15	25	40
B-3		Caolín II 22 A. San Telmo 13	25	40
B-4		Caolín II 25 A. Cabo Vidio 10	25	40
B-5		Caolín II 25 A. Codosera 10	25	40
C		Caolín III 35	25	40
C-1		Caolín III 22 A. Alhama 13	25	40
C-2		Caolín III 20 A. Mérida 15	25	40
C-3		Caolín III 22 A. San Telmo 13	25	40
C-4		Caolín III 22 A. Cabo Vidio 13	25	40
C-5		Caolín III 25 A. Codosera 10	25	40

3.2. Métodos.

3.2.1. Métodos empleados en el estudio de los caolines y de las arcillas illíticas.

En las muestras naturales se han efectuado unos ensayos previos y, de acuerdo con sus resultados, se ha decidido eliminar la fracción mayor de $20\mu\text{m}$ en los caolines y también en las arcillas, excepto en el caso de la muestra de Mérida que se utiliza en su totalidad. Aunque esta es una práctica que pocas veces se realiza en arcillas, hacemos uso de ella en este trabajo para facilitar la observación de la influencia de los distintos minerales arcillosos y de sus características físicas en la marcha de los procesos que aquí se estudian.

La muestra y las fracciones a utilizar se estudian por los métodos que a continuación se describen. Todas las muestras, incluso las estudiadas con anterioridad, se analizan para disponer de datos obtenidos en todos los casos en iguales condiciones.

3.2.1.1. Análisis químico.

Se realizan las determinaciones siguientes: los óxidos alcalinos son valorados por fotometría de llama; los óxidos de calcio, magnesio y aluminio por complexometría con complexona III; los óxidos de hierro y titanio por fotocolorimetría con ácido sulfosalicílico y agua oxigenada respectivamente y, finalmente la sílice por gravimetría previa insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica. Además se ha determinado la pérdida por calcinación a 1.100°C .

3.2.1.2. Análisis de fases cristalinas.

3.2.1.2.1. Análisis térmico diferencial.

Los métodos térmicos (análisis térmico diferencial, termogravimetría y dilatometría principalmente) han adquirido en los últimos años una importancia grande en la identificación

mineralógica de arcillas, ya que pueden proporcionar una considerable cantidad de información cualitativa y aún cuantitativa, sobre las distintas fases cristalinas presentes en estos materiales y, aunque se suelen emplear como complemento de los resultados obtenidos por rayos X, el desarrollo experimentado por estas técnicas, permite obtener análisis mineralógicos válidos.

De entre las técnicas citadas, nosotros aquí utilizamos el análisis térmico diferencial. Esta es una técnica bien conocida por lo que no entraremos en su descripción.

Los ensayos han sido realizados en las siguientes condiciones experimentales: bloque de níquel, pocillos cilíndricos simétricamente dispuestos, muestra en contacto directo con la soldadura del termopar, atmosfera ambiente, alúmina calcinada como sustancia de referencia y velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.2.1.2.2. Difracción de rayos X.

Es el método más importante de los que se emplean en el estudio de arcillas y de los demás materiales cristalinos, así como en el de los procesos en los que se producen cristalizaciones.

Es también una técnica sobradamente conocida por estar ampliamente descrita, por lo que tan solo diremos que hemos utilizado el método de Debye-Scherrer.

El estudio de nuestras muestras se ha efectuado en un difractómetro PHILIPS PW/1.050, provisto de contador Geiger-Müller y registro gráfico, con las siguientes condiciones de trabajo:

- Ranura de divergencia: 0,2°.
- Ranura de recepción: 1°.

- Ranura de dispersión: 1°.
- Velocidad de avance del papel: 20 mm/min.
- Velocidad del goniómetro (2 θ): 2°/min.
- C.P.S.: 2×10^3 .
- Constante de tiempo: 2 s.
- Anticátodo: de cobre.
- Filtro: de níquel.
- Radiación: K_{α} del cobre ($= 1,5405 \text{ \AA}$).
- Voltaje: 40 kilovoltios.
- Amperaje: 20 miliamperios.

Se han obtenido difractogramas en muestra desorientada, en agregados orientados con agua y con glicerina y en muestra sometida a 550°C durante dos horas.

Sobre los difractogramas obtenidos en agregados orientados con agua se realiza la determinación estimativa de los minerales que entran a formar parte de estas muestras. Con este fin se miden los picos del diagrama que corresponden a las siguientes difracciones:

- (002) de los minerales micáceos ($d = 9,98 \text{ \AA}$).
- (211) de la pirofilita ($d = 3,07 \text{ \AA}$).
- (011) de la caolinita ($d = 7,16 \text{ \AA}$).
- (100) de la gibsita ($d = 4,58 \text{ \AA}$).
- (100) del cuarzo ($d = 4,26 \text{ \AA}$).
- (040 - 002) de la ortosa ($d = 3,24 \text{ \AA}$).

La estimación de cada mineral se obtiene a partir del cociente del área de cada pico por la reflectancia o poder reflectante del mineral a que aquella pertenece.

Previamente a esta operación, en el caso de los caolines,

se determina el grado de perfección cristalina de sus minerales kaolíticos por el método de Bates y Hineckley (45). Los resultados obtenidos se tienen en cuenta al atribuir a los minerales kaolíticos de cada muestra su poder reflectante.

El método citado consiste en esencia en obtener el valor del índice de cristalinidad del mineral en cuestión, definido por la relación:

$$\frac{A + B}{A_t}$$

en la que, A y B son las alturas en el diagrama de las difracciones $(1\bar{1}0) \equiv d = 4,37 \text{ \AA}$ y $(11\bar{1}) \equiv d = 4,18 \text{ \AA}$, respectivamente, desde la línea trazada por debajo de ambos picos. A_t es la altura total del pico $(1\bar{1}0)$, es decir, su altura desde la línea de fondo del diagrama.

3.2.1.2.3. Técnicas de óptica electrónica.

Dada la gran actualidad de estas técnicas y su uso constante, tanto en el estudio de materias primas como de los procesos que envuelve su transformación en productos cerámicos y en el de estos mismos, y siendo una constante de nuestro trabajo la utilización de estos métodos, juzgamos conveniente de tenernos en su consideración.

La exposición de la posible información proporcionada por las técnicas de óptica electrónica en cualquier campo, debe englobar la que somos capaces de obtener mediante el empleo de un haz de electrones, bien para dar una imagen directa o un diagrama de difracción de la preparación que atraviesa o bien para arrancar radiaciones y corpúsculos con sus propias radiaciones de los átomos de la muestra, con los cuales obtener información morfológica, química o estructural de la misma.

Entre las técnicas de óptica electrónica han alcanzado ma-

por desarrollo las dos siguientes:

- Microscopía electrónica de transmisión, a la que se une la de microdifracción o difracción de electrones dentro de la propia columna del microscopio.

- Microscopía electrónica de barrido, frecuentemente unida al microanálisis puntual por rayos X.

3.2.1.2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.).

Es esta una técnica que permite la observación de la materia, con una resolución en los aparatos comerciales de uso frecuente, de hasta 2 \AA , proporcionando aumentos de hasta 500.000. En esta técnica, un haz de electrones focalizados magnéticamente, atraviesa la preparación (bien toda o bien en parte) y dibuja el contorno de las partículas o irregularidades de la superficie sobre una pantalla fluorescente o sobre una película fotográfica. Los aumentos logrados por esta técnica están frenados en el campo de la cerámica por el espesor de las preparaciones, empleándose con frecuencia como aumentos máximos los comprendidos entre 100.000 y 200.000.

3.2.1.2.3.1.1. Preparación de muestras.

Los métodos de preparación de muestras para M.E.T. se dividen en dos grandes grupos:

a) Para visión directa.

b) Técnicas de réplica.

Dentro del primer grupo hay a su vez una división bien definida entre las técnicas de obtención de lámina ultrafina y las de obtención de muestra dispersa.

La lámina a conseguir no puede tener espesores superiores a $30-50 \mu\text{m}$. Se consiguen por adelgazamiento de otras de mayor espesor, por ultramicrotomía o por bombardeo iónico.

El adelgazamiento puede obtenerse del modo siguiente:

1. Se comienza por obtener rodajas de material de 100-200 μ m de espesor por corte con una cuchilla de diamante o bien por clivaje o por pulido grueso. Este puede realizarse mediante un disco de diamante o papeles de carburo de silicio, dependiendo de la dureza del material.
2. Las rodajas son pulidas a un espesor de 30-100 μ m mediante alúmina o abrasivos de diamante.
3. De las rodajas así pulidas se cortan discos de 2-3 mm de diámetro, mediante un perforador sónico o un perforador mazo de diamante.
4. Los discos obtenidos son pulidos a 30-50 μ m utilizando de nuevo alúmina o abrasivos de diamante.
5. Los discos obtenidos son frágiles y se los refuerza cementándolos a un soporte en forma de anillo (46).

En otros métodos el adelgazamiento se logra por bombardeo iónico. Cuando un material es bombardeado con iones de varios Kev. de energía, de su superficie son arrancados átomos, produciéndose el adelgazamiento de la muestra (47).

Otro grupo de técnicas lo constituyen las de visión de material trozado o pulverizado.

La pieza a estudiar puede fragmentarse, recogiendo los trozos más pequeños sobre una película apropiada. Depositando luego carbón sobre el conjunto y retirando la película primitiva se tendrá la preparación deseada.

Cuando el material es pulverulento o puede ser reducido a polvo, como es el caso de las arcillas, la preparación se logra simplemente depositando sobre un soporte apropiado, por ejemplo de carbono, una gota de la suspensión del material y dejando evaporar el dispersante (43 I).

Las técnicas de preparación de réplica, se fundan en la ob

tención de una impresión del objeto en una sustancia que sea transparente a los electrones. Entre las sustancias empleadas con este fin se encuentran el carbono, el monóxido de silicio y diversos polímeros orgánicos.

Las réplicas pueden ser directas o indirectas. Las primeras se obtienen depositando una película (que constituirá la réplica) sobre la muestra a estudiar (ya sea una superficie o una muestra pulverizada) y eliminando posteriormente la muestra propiamente dicha. En la réplica indirecta, también llamada doble, se empieza por tomar una impresión de la muestra a estudiar con una sustancia que sea capaz de constituir una matriz. Sobre ella se deposita luego una película (que va a constituir la verdadera réplica), y se elimina la matriz.

La réplica indirecta tiene la ventaja de que puede obtenerse sin estropear la muestra. Sus principales inconvenientes son los de necesitar mayor trabajo para su preparación y proporcionar menor perfección en la reproducción de los detalles de la superficie, sobre todo si el material empleado en la obtención de la réplica intermedia es un polímero (48).

Para obtener información sobre la tercera dimensión en la técnica de microscopía de transmisión es frecuente recurrir a la operación que se conoce con el nombre de sombreado. Consiste esta, en el depósito de un metal de alto peso atómico previamente vaporizado con un ángulo determinado. Con ello se obtiene una impresión de sombra cuya longitud está en función del espesor de la partícula o de la irregularidad junto a las que aparece.

3.2.1.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (M.E.B.).

En la microscopía electrónica de transmisión el haz incidente de electrones es el formador de la imagen del objeto que

atraviesa. Pero un haz de electrones puede utilizarse también para arrancar de los átomos en los que incide, radiaciones o corpúsculos con sus propias radiaciones, para que estos sean los que den la información buscada.

Entre ellos son los electrones secundarios y las radiaciones X características, los que han dado lugar a las técnicas hoy más desarrolladas: la microscopía electrónica de barrido (M.E.B.) y el microanálisis puntual por rayos X.

Con la M.E.B., se consigue gran profundidad de foco y se elimina en buena parte el proceso de preparación de la muestra, enormemente laborioso en la técnica de transmisión. En la de barrido, la preparación prácticamente no existe si la muestra es conductora; si no lo es (nuestro caso por ejemplo) la superficie se recubre con un elemento conductor vaporizado en vacío y depositado sin orientación. Una limitación de esta técnica, inherente a su principio, es que con ella se obtienen aumentos sensiblemente menores que con la de transmisión, pudiendo alcanzarse un máximo de 300.000. El poder separador también es menor con un máximo de 30 Å.

Es cada vez más frecuente que esta técnica se utilice en conexión con el análisis puntual por rayos X; los espectrómetros ya sean de longitud de onda dispersiva o de energías dispersivas, se acoplan al microscopio. El conjunto de ambas técnicas constituye un equipo poderoso de investigación en la ciencia de los materiales en general.

Las técnicas de microscopía electrónica han sido reiteradamente utilizadas en este trabajo.

Los aparatos empleados han sido: para transmisión, un SIEMENS ELMISKOP 51, con tensión de aceleración de 50 Kvol. y, un PHILIPS EM-300, con tensión de aceleración de 100 Kvol. Para

barrido se ha utilizado un aparato PHILIPS 500, con 25 Kvol. de tensión de aceleración.

Las materias primas han sido observadas únicamente por transmisión. La técnica de preparación utilizada ha sido la de visión directa, sobre muestra depositada de una suspensión obtenida utilizando butilamina como agente dispersante.

Además de la observación de todas y cada una de las muestras arcillosas, en el caso de los caolínes se han hecho determinaciones adicionales sobre los factores de forma y tamaño de sus cristales, con el fin de tener un dato más de valoración de los materiales en relación con su comportamiento tecnológico. Este estudio se realiza en la fracción menor de 2μ m. de cada muestra, para evitar en lo posible la presencia de acumulaciones de cristales que dificulten hacer medidas de las características geométricas de estos.

Se han obtenido en cada caso el número de microfotografías que se ha creído necesario para que el estudio resultara representativo. Sobre ellas se han medido las dimensiones mayor y menor de unos 160 cristales kandíticos.

Con estas medidas se ha calculado el factor de forma (cociente entre las dimensiones mayor y menor) y el factor de tamaño (raíz cuadrada del producto de ambas dimensiones). A los valores obtenidos para estos dos factores se les ha aplicado un tratamiento estadístico, obteniendo los correspondientes histogramas y las rectas probabilísticas acumulativas.

En este estudio, se calcula además el llamado índice de finura.

3.2.1.3. Determinaciones físicas y tecnológicas.

3.2.1.3.1. Análisis granulométrico.

La distribución de tamaño de partícula de las distintas materias primas, se realiza con ayuda del contador automático COUNTER COUNTER INDUSTRIAL D. El fundamento de este aparato se basa en la modificación de la conductividad de una disolución, por efecto de la presencia en suspensión de las partículas cuya distribución de tamaños se quiere determinar. Se utiliza la disolución electrolítica equilibrada ISOTON II, en la cual se sumergen dos microelectrodos de platino.

3.2.1.3.2. Determinación de la superficie específica.

Se realiza por el método B.E.T. (49). Es este un método volumétrico, que se basa en la disminución de presión durante la adsorción de un volumen determinado de un gas en un sistema estático. Esto quiere decir que el gas no circula libremente a través de la muestra, sino que se deja pasar un volumen determinado del mismo; se enfría entonces el sistema, midiéndose la presión antes y después del enfriamiento y, a partir de estas presiones se calcula el volumen de gas adsorbido, y de este la superficie específica del material.

3.2.1.3.3. Determinación de la plasticidad.

El estudio de esta propiedad se ha realizado por el método de Rieke, que es una modificación del de Atterberg. Según aquel, se determinan los límites de adherencia y arrollamiento de la pasta. La diferencia entre ambos valores es el índice de Rieke, que significa el máximo contenido de agua deslizante (o de contracción) que puede soportar una arcilla sin llegar a la pegajosidad. Se han determinado cuatro valores para cada uno de los límites, calculándose el índice de Rieke, como diferencia entre los

valores medios hallados.

3.2.1.3.4. Microscopía de calefacción.

En esta técnica se observa la muestra durante su calentamiento. A la hora de enjuiciar los resultados hay que tener en cuenta sin embargo, que las condiciones del ensayo son distintas a las que la muestra debe soportar durante la cocción en el horno. En el ensayo se determinan los efectos más importantes del calentamiento como pueden ser: intervalo de sinterización de la muestra, punto de reblandecimiento y punto de fusión. Se realiza en un fotomicroscopio II-A-P LEITZ, sobre probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 2 mm de altura, obtenidas por prensado en seco de la muestra. El régimen de calentamiento seguido es de 7°C/min.

3.2.2. Métodos empleados en el estudio de productos acabados.

3.2.2.1. Determinaciones fisicoquímicas.

3.2.2.1.1. Difracción de rayos X. Análisis cuantitativo.

El estudio mineralógico de las porcelanas se ha efectuado mediante difracción de rayos X.

La determinación cuantitativa de las fases cristalinas presentes, se ha realizado mediante el método de patrón interno debido a Klug y Alexander (50).

En este método se comienza por determinar las rectas patrón de las fases cuyo contenido se quiere determinar. Para ello, se preparan mezclas binarias de la fase cristalina correspondiente y un compuesto que se toma como patrón (patrón interno).

Se han preparado las siguientes mezclas:

<u>Fase cristalina (%)</u>	<u>Patrón (%)</u>
10	90
20	80
30	70
40	60
50	40

Como patrón interno se ha elegido fluoruro cálcico. Las mezclas se han homogenizado con acetona en mortero de ágata, tres veces hasta sequedad. Una vez efectuado esto las mezclas se han expuesto a la radiación, habiéndose utilizado las mismas condiciones de trabajo del apartado 3.2.1.2.2., con las siguientes modificaciones:

-velocidad del goniómetro (2θ): $1/2^\circ/\text{min.}$

-C.P.S.: 4 s.

Se han empleado las siguientes difracciones de las fases cristalinas presentes:

(102) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 3,48 \text{ \AA}$).

(210) de la mullita ($d = 3,38 \text{ \AA}$).

(101) de la cristobalita ($d = 4,04 \text{ \AA}$).

(100) del cuarzo ($d = 4,26 \text{ \AA}$).

(111) del fluoruro cálcico ($d = 3,15 \text{ \AA}$).

Se han obtenido tres barridos de cada mezcla, que incluyen la difracción elegida de la fase cristalina y la del patrón. Se han calculado entonces la intensidad de ambas difracciones, como producto de su altura por la anchura a la mitad de la altura, obteniéndose a continuación las relaciones de la intensidad de la difracción de la fase cristalina a la intensidad de la difracción del patrón, calculándose el valor medio de las tres relaciones obtenidas sobre cada mezcla. Se han representado los valores medios obtenidos frente a la correspondiente relación de concentraciones de la fase cristalina y del patrón, ajustándose los puntos obtenidos por mínimos cuadrados. El tamaño de grano de los materiales ha sido de $60 \mu\text{m}$.

Para la determinación cuantitativa propiamente dicha, se han preparado mezclas de los productos de cocción molidos y pasados por tamiz de $60 \mu\text{m}$, en proporción de 90%, y patrón 10% y,

se han repetido los calculos indicados más arriba, tambien sobre tres berridos de cada mezcla, obteniendose los valores medios de las relaciones de la intensidad de la difracción de cada fase cristalina a la intensidad de la difracción del patrón. La concentración de cada fase cristalina se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$\% X = \frac{I_x}{I_{\text{patrón}}} \times \frac{\%_{\text{patrón}}}{K} \times \frac{100}{90}$$

siendo:

- I_x : intensidad de la fase cristalina.
- $I_{\text{patrón}}$: intensidad del patrón.
- $\%_{\text{patrón}}$: porcentaje de patrón de la mezcla.
- K : pendiente de la recta patrón correspondiente.
- $100/90$: factor de corrección para obtener el % desconocido de fase cristalina en 100% de producto.

3.2.2.1.2. Microscopía Óptica.

Para llevar a cabo el estudio por esta técnica se ha utilizado un fotomicroscopio II de la casa ZEISS, con cámara fotográfica automática incorporada. Se efectúa este estudio con el fin de determinar la porosidad interna de cada producto obtenido.

Las observaciones se han realizado sobre muestras embutidas y convenientemente pulidas. El proceso seguido en la obtención de estas es el siguiente: se comienza por preparar dos probetas de unos 5 mm de longitud y unos 3,2 mm de diámetro de cada muestra. A continuación estas son montadas en una resina epoxi de fraguado a temperatura ambiente (Araldite), que adquiere una dureza apropiada para luego permitir el pulido sin problemas.

La operación de pulido se realiza en tres etapas:

a) Desbastado.

Se realiza este a su vez dos partes:

Desbastado grueso, conseguido con disco de diamante de $88\mu\text{m}$. de tamaño de grano, utilizando como lubricante agua.

Desbastado fino, realizado con papeles de carburo de silicio de tamaño de grano de 30 y $15\mu\text{m}$., por periodos de 2 o 3 minutos y empleando una elevada presión. Como lubricante, tambien aquí se emplea agua.

b) Pulido.

Se lleva a cabo con pasta de diamante de tamaño de grano sucesivo de 6, 3 y $1\mu\text{m}$, empleando tambien elevada presión. El tiempo total de pulido no pasó de 5 minutos, empleandose ahora como lubricante, una mezcla de gasolina y alcohol.

c) Pulido final.

Se ha realizado con una suspensión de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de $0,3\mu\text{m}$. de tamaño de grano, sobre paño de seda, empleando una presión suave durante un tiempo de 5 segundos.

Las medidas de porosidad se han realizado sobre varias microfotografías obtenidas en el microscopio al que antes se ha hecho referencia, sobre cada muestra, con ayuda del analizador automatico de imagen QUANTIMET 720 de la firma IMACO. En este equipo un epidiáscopo envía la imagen a través de un tubo de televisión, a una pantalla, donde se mide el área de los poros basándose en diferencias de niveles de gris, en este caso la mayor intensidad de color presentada por los poros. Un ordenador digital con su correspondiente teletipo elabora los datos suministrados por el QUANTIMET.

Las determinaciones efectuadas son las siguientes:

- 1) Histograma del radio equivalente de poro.
- 2) Porosidad acumulada. Se expresa como la suma de los porcentajes del área de los poros de cada intervalo, respecto al área medida de la muestra. Representa la porosidad total de la muestra.

tra como tanto por ciento en volumen.

Para efectuar estas determinaciones, se ha elaborado un programa en lenguaje "basic", que alimentado al ordenador permite obtener a partir del teletipo todos los datos.

3.2.2.1.3. Microscopia electrónica.

En esta exposición, el apartado 3.2.1.2.3. ha sido ya dedicado a exponer con algún detenimiento las técnicas de óptica electrónica. Allí se han citado los aparatos utilizados en este trabajo.

El estudio de los productos acabados se ha realizado fundamentalmente por transmisión, aunque también en casos determinados se ha empleado la técnica de barrido.

Las observaciones realizadas corresponden a superficies de fractura, pulidas con papeles de carburo de silicio de tamaños de grano de 30 y 15 μm y, atacadas con HF al 5% durante unos 6 minutos.

El método de preparación de muestras para las observaciones por M.E.T. ha sido el de réplica indirecta de triafol-carbono (Pag.). La observación por M.E.B. se realiza directamente en las muestras, que han sido recubiertas con oro previamente.

3.2.2.2. Determinaciones físicas y tecnológicas.

3.2.2.2.1. Contracciones lineales.

Se han determinado las contracciones por secado y por cocción respectivamente de las pastas iniciales y de los productos seleccionados para ser estudiados. Las determinaciones se han efectuado siempre sobre cuatro probetas.

La contracción por secado Δl_s se calcula según la expresión:

$$\Delta l_s = \frac{L_h - L_s}{L_s} \times 100$$

en la que L_h es la longitud de la probeta recién extrusionada de

de 4 mm. de diámetro. Esta se deja secar al aire y luego se pone en estufa a 110°C durante 24 horas. La longitud de la probeta así tratada corresponde al valor L_s .

La contracción por cocción ΔL_c se calcula de igual modo con la expresión:

$$\Delta L_c = \frac{L_s - L_c}{L_s} \times 100$$

en la que L_c es la longitud de las probetas cocidas.

3.2.2.2.2. Capacidad de absorción de agua.

El ensayo se realiza sobre los productos obtenidos en todas las cocciones.

Probetas de unos 9 mm. de diámetro y unos 10 mm. de longitud, después de ser desecadas, se pesan, obteniéndose el valor M_s . Se colocan sobre un soporte poroso y se van cubriendo progresivamente con agua destilada hasta que quedan totalmente sumergidas; se somete entonces el agua a ebullición y, después de enfriarse, se secan externamente, para quitarles la película superficial de agua, tras lo cual se vuelven a pesar (M_h). La capacidad de absorción de agua se determina mediante la siguiente expresión:

$$\% H_2O = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100$$

habiéndose efectuado la determinación sobre cuatro probetas de cada cocción.

3.2.2.2.3. Resistencia mecánica a la flexión.

Esta propiedad se ha medido en crudo y en cocido.

La determinación en crudo se ha llevado a cabo sobre probetas de unos 3,8 mm. de diámetro, en un total de cuatro para cada composición, en una máquina universal de ensayos ICON. Se ha utilizado el dinamómetro de 20 Kp., un dispositivo de tres pun-

tos de apoyo, con un espaciado de apoyos fijos de 100 mm. La velocidad del rodillo que aplica la carga ha sido de unas 350 µm/min.

La determinación en cocido se ha efectuado sobre probetas de unos 3,2 mm. de diámetro, en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 1113/4 provista de una célula de 100 Kp., utilizando una escala de 20 Kp. y un dispositivo de tres puntos de apoyo, siendo el espaciado de apoyos fijos de 42 mm., y la velocidad del rodillo que aplica la carga, de 0,01 cm/min. El ensayo se ha realizado sobre unas 20 probetas de cada producto cocido.

A partir de los resultados de este ensayo, se han seleccionado las porcelanas que se han estudiado en este trabajo.

Cada porcelana viene definida por tres variables. Por una parte, la composición del componente plástico, tanto por el tipo de materia prima (caolín o caolín+arcilla) utilizada, como por la relación caolín/arcilla, y por otra parte, por su temperatura de cocción.

Los productos seleccionados han sido los siguientes: de los procedentes de pastas con caolín, se han escogido aquellos cuya capacidad de absorción de agua ha sido 0,0...; de los productos procedentes de pastas con un caolín + una arcilla, entre todos los obtenidos que poseían una capacidad de absorción de agua de 0,0..., se ha elegido el que tenía mayor resistencia mecánica.

3.2.2.2.4. Densidad aparente.

Este ensayo se ha realizado en las porcelanas seleccionadas como se ha indicado en el apartado anterior. Se ha llevado a cabo sobre probetas de unos 3,2 mm. de diámetro y unos 10 mm. de longitud.

La determinación se ha efectuado según el método hidrostati

co. En este método, se pesa la probeta suspendida en el aire y luego sumergida en tetracloroetileno. La densidad se calcula mediante la siguiente expresión:

$$D_{\text{aparente}} = \frac{M_a \cdot D_T}{M_a - M_l - E_h}$$

siendo:

- M_a : masa de la probeta suspendida en el aire.
- M_l : masa de la probeta sumergida en el líquido.
- D_T : densidad del tetracloroetileno.
- E_h : empuje del líquido sobre el hilo que sirve para suspender la probeta del platillo de la balanza.

El ensayo se ha realizado sobre cuatro probetas en cada porcelana.

3.2.2.2.5. Comportamiento dilatométrico.

El comportamiento dilatométrico se ha estudiado, también en los productos seleccionados según el método descrito en el apartado 3.2.2.2.3., con ayuda de un dilatómetro NETSCH, modelo 402, con las siguientes condiciones de trabajo: régimen de calentamiento de 5°C/min. y sensibilidad de 500/μm.

El ensayo se ha realizado sobre las probetas de unos 3,2 mm. de diámetro.

3.2.2.2.6. Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica de los productos cocidos seleccionados se ha determinado mediante el método del voltímetro-amperímetro. Se ha utilizado un circuito constituido por las siguientes unidades: una fuente de alimentación SCR de corriente continua, con tensiones comprendidas entre 0 y 600 voltios y corriente de 0 a 5 amperios; una célula de medida bioelectrónica y un picoamperímetro 419A DC HEWLETT PACKARD. Se han utilizado discos de 1,85 mm. aproximadamente de diámetro y unos 2 mm. de altura, recubier

tas con una capa de oro por las dos caras. Se ha aplicado una tensión constante de 100 voltios a temperatura ambiente y se ha medido la intensidad de corriente que circula a través del volumen de la muestra, una vez que se ha estabilizado, con objeto de controlar los efectos de la polarización de los electrodos. La conductividad eléctrica se calcula mediante la expresión:

$$\phi = \frac{I}{V} \times \frac{e}{S}$$

donde:

- I : intensidad que circula a través de la probeta.
- V : voltaje aplicado.
- e : espesor de la probeta.
- S : superficie de las caras de la probeta.

Se han efectuado ocho determinaciones en cada muestra.

3.2.2.2.7. T_g .

Se ha determinado la temperatura T_g de algunos de los productos seleccionados. Para ello se han construido en primer lugar las rectas $\lg \phi - 1/T$ °K. La temperatura T_g es aquella a la cual la conductividad de la muestra es de $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

4.1. Materias primas.

4.1.1. Materias primas no plásticas.

En la tabla III aparece la composición química de las muestras alúmina y feldespato utilizadas en el trabajo. En la Fig. 8 puede verse la distribución granulométrica de sus partículas. Ambos materiales presentan las características requeridas para su utilización como materias primas. De hecho, ambos se están utilizando actualmente en la industria cerámica española.

4.1.2. Materias primas plásticas.

4.1.2.1. Caolines.

La interpretación de los resultados obtenidos en el estudio de caolines y arcillas se ha realizado con la ayuda de varias publicaciones (51)-(54).

En la tabla IV pueden verse los resultados del análisis químico de los caolines. En ella se observa que la muestra I posee una proporción de Al_2O_3 superior a la que poseen los caolines naturales tipo (51).

Esto hace pensar en la presencia de óxidos o hidróxidos de aluminio libres. Por otra parte, las proporciones de CaO y de MgO corresponden a muestras libres de carbonatos, excepto en el caso del caolín II, en el que la proporción de CaO -2,02% induce a pensar en la presencia de pequeñas cantidades de calcita.

Las proporciones en que se hallan los óxidos alcalinos, en especial el K_2O puede indicar la existencia de minerales micáceos.

En cuanto a los valores de la relación SiO_2/Al_2O_3 y de la pérdida por calcinación, son los que corresponden a muestras caoliníficas bastante puras. En todo caso, la proporción de

Tabla III

Análisis químico de la alúmina y el feldespato
utilizados en el trabajo.

Muestra	Alúmina	Feldespato
SiO_2	0,16	65,20
Al_2O_3	99,50	17,50
Fe_2O_3	0,06	0,60
TiO_2	Ind	---
CaO	0,11	0,37
MgO	0,02	0,30
Na_2O	0,04	2-3
K_2O	---	11-12
Pérdida de peso por calcínación	0,14	0,20
Total	100,03	

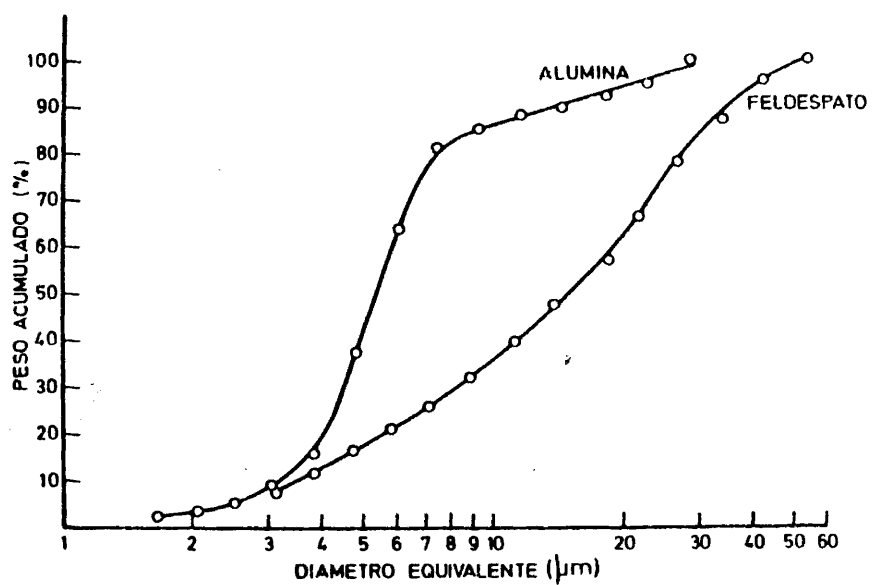


Fig.8.-Curvas granulométricas acumulativas de la alúmina y el feldespato.

Table IV

Análisis químico de los caolines

Nuestra	Caolín I	Caolín II	Caolín III
SiO ₂	42,85	49,93	51,86
Al ₂ O ₃	39,85	31,40	33,15
Fe ₂ O ₃	0,80	0,79	0,60
TiO ₂	0,13	0,28	0,19
CaO	0,34	2,02	0,20
MgO	0,16	0,08	0,22
Na ₂ O	0,23	0,63	0,15
K ₂ O	0,94	1,45	1,33
Pérdida de peso por calcinación	14,12	13,41	12,06
Total	99,42	99,99	99,76
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,83	2,70	2,66

Al_2O_3 en los caolines II y III es sensiblemente inferior a la que posee la muestra I, siendo, a su vez, más elevados sus contenidos en óxidos alcalinos. Por otra parte, especialmente en estos pueden existir cantidades moderadas de cuarzo libre.

En la Fig. 9 aparecen las curvas de análisis térmico diferencial de estas muestras. Como puede verse, todas ellas son características de muestras caolíníticas de elevada pureza, con un efecto endotérmico muy intenso alrededor de los 600°C , y uno exotérmico, también muy intenso hacia los 950°C . En la curva del caolín I aparece un efecto endotérmico hacia los 300°C , que puede ser debido a la presencia de óxidos hidratados de aluminio.

Los difractogramas de rayos X que aparecen en la Fig. 10 son los que se han obtenido en muestra desorientada. En todos ellos pueden observarse las difracciones principales de los minerales kaolíníticos: 7,16; 3,57; 2,49; 2,34...Å; con mucha menor intensidad aparecen las de los minerales micáceos: 9,98; 4,47; 2,98...Å; con intensidad variable aparecen, asimismo, las líneas del cuarzo: 4,26; 3,34; 1,81...Å. En el diagrama del caolín I se puede ver la línea de 4,85 Å de gibsita, en el del II la de 3,03 Å de calcita y en los de los caolines I y III se ven líneas como la de 3,24 Å característica de la ortosa.

El estudio de los diagramas de las muestras orientadas con agua y con glicerina no aporta nada nuevo. En los diagramas de las muestras calcinadas a 550°C , durante 2 horas, la difracción 001 de los minerales caolíníticos -de 7 Å aproximadamente- ha desaparecido, dato que elimina la posibilidad de existencia de minerales que pudieran poseer este espaciado como de segundo orden, como podrían ser la clorita o la vermiculita.

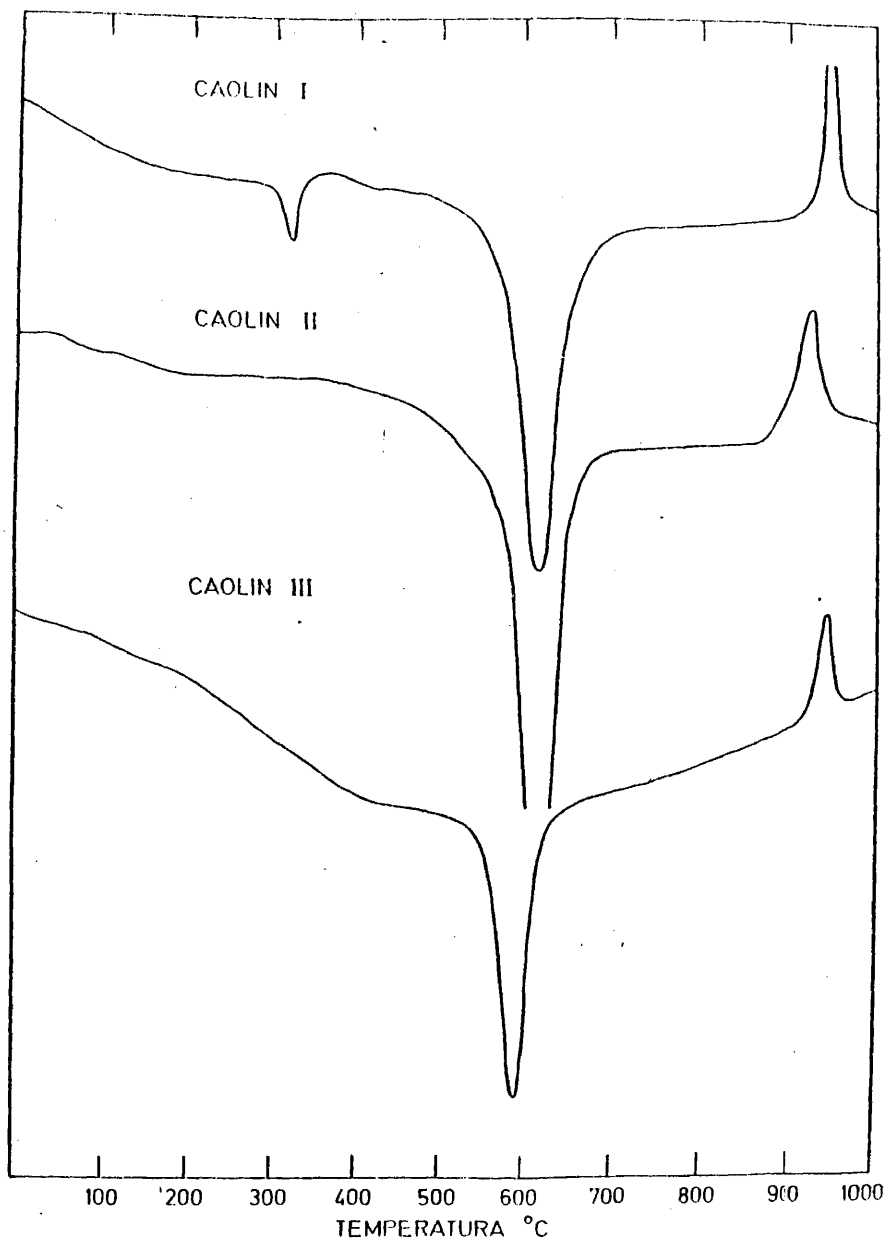


Fig.9.-Curvas de análisis térmico-diferencial de los caolines.

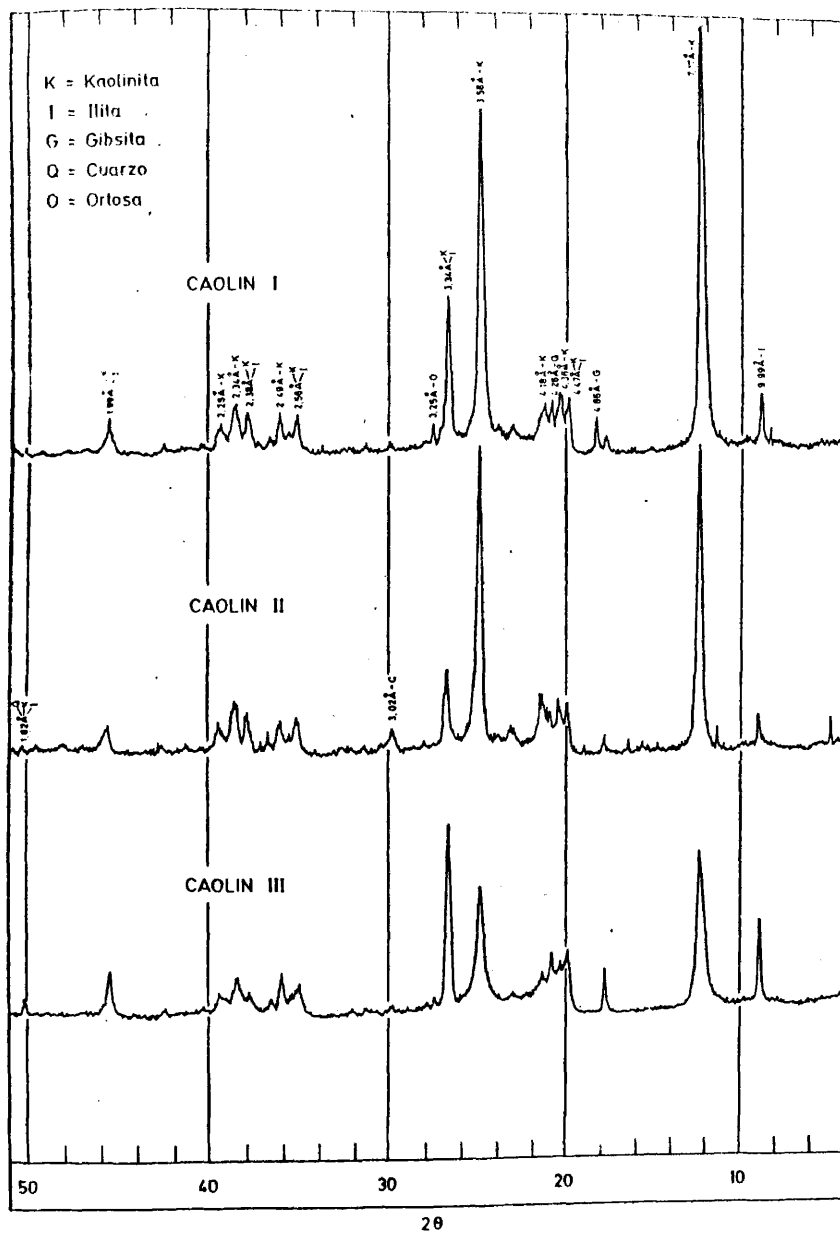


Fig.10.-Diagramas de difracción de rayos X de los caolines.

En cuanto al grado de cristalinidad de la fracción kandítica de estas muestras, la sola observación de sus diagramas de rayos X ya indica una clara diferencia entre la cristalinidad de los caolines I y II y la que debe poseer la muestra III; en efecto, los picos del diagrama que corresponden a este caolín aparecen más ensanchados en su base, y las zonas correspondientes a los 20-22°; 34-36° y 37-40° presentan una definición muy inferior. De acuerdo con estas primeras observaciones, los valores obtenidos para el índice de cristalinidad de estos caolines, según las ideas de Bates y Hinckley (45) (mediante el estudio de la zona del diagrama que corresponde a los 20-22°) son los siguientes: 1,00 para la muestra I; 1,10 para la muestra II y 0,45 para la muestra III.

Por su parte, en la Fig. 11 pueden verse algunos de los resultados obtenidos por microscopía electrónica. Otras muchas microfotografías han sido obtenidas para realizar sobre ellas el estudio estadístico de los factores de forma y tamaño de los cristales kandíticos que constituyen estas muestras; los resultados obtenidos serán expuestos más adelante. En cuanto a la aportación de la técnica como método de identificación, como puede verse, pone de manifiesto, en primer lugar, de acuerdo con los resultados a que acabamos de hacer referencia, que las muestras se hallan constituidas fundamentalmente por minerales caoliníticos; en efecto, pueden verse con mayor frecuencia cristales pseudoexagonales de caolinita y tubos y listones de haloisita; según los resultados de esta técnica queda claro que la fracción kandítica de las muestras I y III se halla constituida por ambos minerales y la II por caolinita únicamente. En todos los casos existen también extensas y finas placas de illita y cristales prismáticos, opacos y relativamen

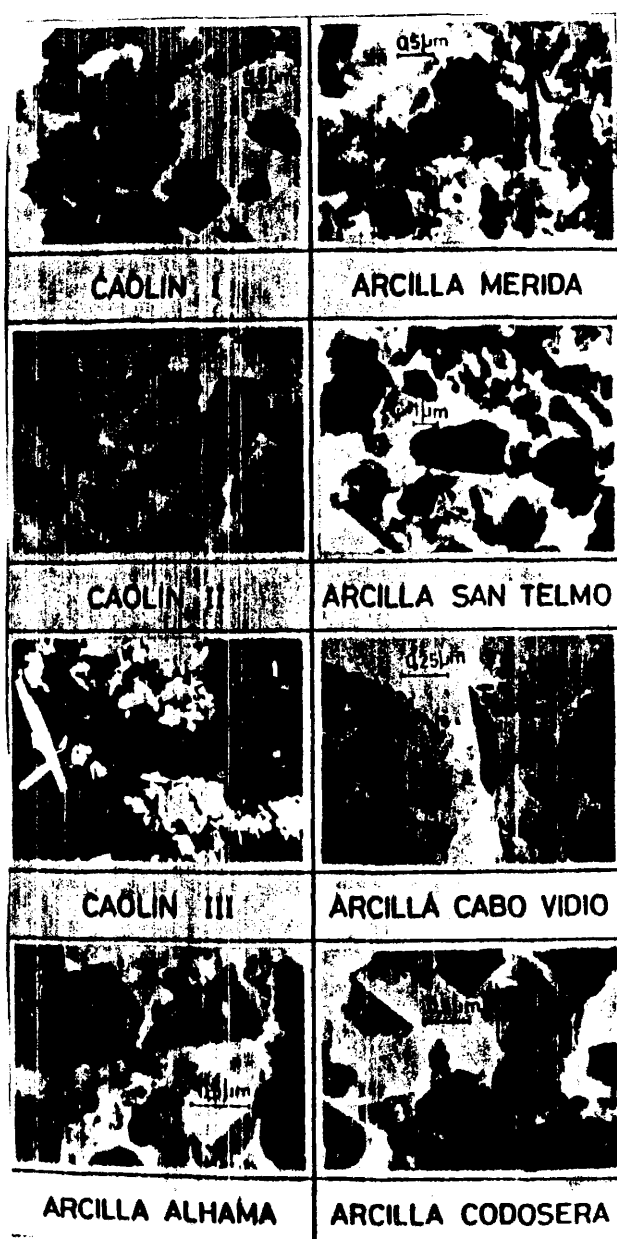


Fig. 11.—Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión en los caolines y arcillas.

te grandes de cuarzo. En la observación del caolín II se ven algunos cristales cúbicos de calcita.

Con los resultados de todos los métodos indicados, especialmente con los de difracción de rayos X se realiza el análisis mineralógico estimativo de las muestras en estudio. Los resultados obtenidos son los que aparecen en la tabla V. Como puede apreciarse en ella, las muestras estudiadas son fundamentalmente kandíticas conteniendo pequeñas proporciones de minerales micáceos y cuarzo. El caolín I posee una pequeña proporción de gibsita, los caolines I y III indicios de ortosa y el caolín II indicios de calcita.

Pasamos ahora a mostrar los resultados obtenidos en las determinaciones físicas y tecnológicas, empezando por los del análisis granulométrico tal como aparecen en la Fig. 12. Como puede verse en todos los casos es buena, acumulándose la mayor parte de la muestra entre diámetros equivalentes de 2 y 15 μ m. en los caolines I y II que presentan una distribución casi lineal de tamaños, y entre unas 3 y 11 μ m. en el caolín III, cuya distribución granulométrica se aproxima a una distribución normal logarítmica. Por otra parte puede verse que la fracción menor de dos micras alcanza los valores siguientes: 18% en el caolín I, 15% en el caolín II y 2% en el caolín III.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de superficie específica y plasticidad aparecen en la tabla VI. Los valores de aquella (obtenidos por el método BET) resultan ser muy altos, respecto a su constitución mineralógica, en el caso de las muestras II y III. Este hecho debe estar relacionado con las características geométricas de sus respectivos cristales kandíticos, características a las que nos referire

Tabla V

Análisis mineralógico estimativo de los caolines.

Muestra Composición (%)	Caolín I	Caolín II	Caolín III
Minerales kandíticos	90	90	85
Minerales micáceos	5	10	5
Cuarzo	5	5	5
Ortosa	Ind	--	Ind
Gibsita	5	--	--
Calcita	--	Ind	--

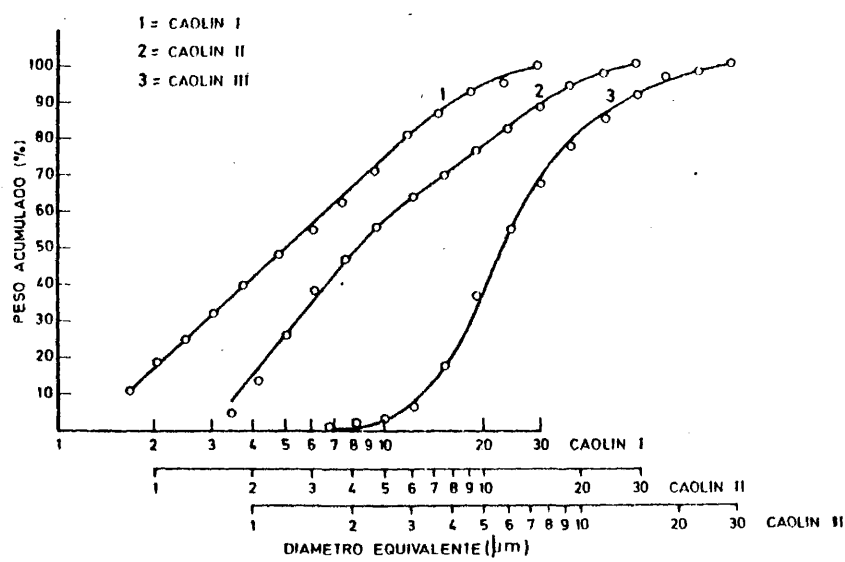


Fig.12.-Curvas granulométricas acumulativas de los caolines.

Tabla VI

Superficie específica y plasticidad
de los caolines

Nuestra Determinación			
	Caolín I	Caolín II	Caolín III
Superficie específica (m ² /g)	11	22	22
Indice de Plasticidad Rieke	9	12	11

mos más adelante. Los valores del Índice de Plasticidad se hallan dentro de los márgenes de valores presentados por muestras como las que aquí se estudian.

Algunos de los resultados conseguidos en el microscopio de calefacción pueden verse en la Fig. 13. Como es fácil observar, el caolín I presenta ya alguna contracción a los 1.220°C, produciéndose la máxima contracción de la muestra a los 1.540°C; el caolín II, por su parte, aparece algo contraído ya a los 1.000°C y presenta la máxima contracción a los 1.400°C; en este caso al elevarse la temperatura la muestra dilata algo debido, seguramente, a la pequeña cantidad de carbonatos que en ella se aprecia. El caolín III comienza a contraer a los 1.200°C, continuando regularmente su disminución de volumen hasta que este es mínimo a 1.540°C.



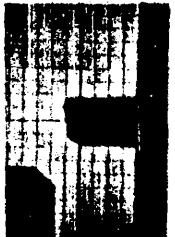


La refractariedad de estas muestras también está de acuerdo con su constitución química y mineralógica.

4.1.2.1.1. Estudio estadístico de las características geométricas de los cristales kandíticos.






Teniendo en cuenta lo expuesto en el apartado 1.3.1.3.2. (pags 23 y siguientes), nos proponemos aquí realizar una determinación cuidadosa de las características geométricas de los cristales kandíticos de los caolines I, II y III, sobre las correspondientes microfotografías electrónicas.

La finalidad de este estudio, aparte de un posible interés teórico, es el de disponer de datos para ver que características reales de las citadas materias primas influyen en su comportamiento cerámico. Anteriormente (pg. 30) se han citado trabajos en los que se logra mejorar la resistencia de ciertas porcelanas por sustitución de parte del caolín por arcillas ílíticas; en estos trabajos es frecuente leer que

CAOLIN I

				
20 °C	1220 °C	1360 °C	1500 °C	1540 °C

CAOLIN II

				
20 °C	1000 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C

CAOLIN III




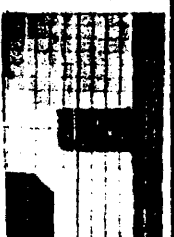
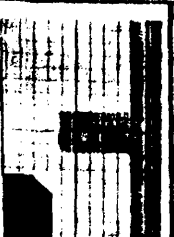
				
20 °C	1200 °C	1300 °C	1520 °C	1540 °C

Fig. 13.-Fotografías obtenidas durante el calentamiento de los caolines, en el microscopio de calefacción.

el hecho a que nos referimos es debido al aumento efectivo de superficie específica del componente plástico de las pastas. A este respecto se repite que la superficie específica, al condicionar las relaciones de vecindad entre partículas, actúa sobre el comportamiento de las pastas, sobre el de las piezas en crudo y, finalmente, sobre el de las pastas en la cocción, a través fundamentalmente de una variación en las condiciones de flujo plástico, condicionando finalmente la textura y propiedades del producto acabado.

En el curso de nuestros ensayos, sin embargo, encontramos resultados, con frecuencia poco claros y en ocasiones contradictorios respecto a lo que acabamos de decir. Hubiera mos querido hacer el estudio de características geométricas sobre los cristales micáceos de las arcillas empleadas en es te trabajo y a las que luego nos referiremos, pero la poca definición de estos y como consecuencia la gran dispersión de las medidas nos ha aconsejado empezar a estudiar aquí uni camente las de los cristales caolíníticos de los caolines.

Los datos tratados en todos los casos son los que corres ponden a la fracción de diámetro equivalente menor de 2μ .

El estudio se ha efectuado en esta fracción, teniendo en cuenta el hecho conocido de que en caolines, en el límite de las 2 micras de diámetro equivalente se produce una diferen ciación en la agregación de los cristales individuales.

Recordemos a este respecto que Monley ya en 1.930 obser- vo que las partículas de caolinita de la fracción inferior a 2 micras, conferían al papel en cuya fabricación se emplea- ban, un brillo mayor que las partículas de fracciones de ma- yor tamaño. Años más tarde, en 1.951, Lyons descubre que el hecho puesto de manifiesto por Monley se debe a que la caoli

nita cambia de forma efectiva de partícula justamente en ese límite. Según Lyons y Bauwman (1.973), en la fracción menor de 2 micras, las unidades son, o cristales individuales pseudohexagonales (con frecuencia de longitud doble que anchura) o agregados muy pequeños y anisométricos de tales cristales.

En las fracciones mayores, según se demuestra por microscopía electrónica, las unidades son en realidad pilas de mosaicos de placas individuales. Estas unidades son, por otra parte, de tamaño y formas tan irregulares, que no permiten un intervalo amplio de humedad, produciendo texturas más defectuosas.

Para el tratamiento estadístico se miden aquí unos 160 cristales. Se determinan parámetros de forma y tamaño. El de forma viene significado por la relación l/a y el de tamaño por los valores de \sqrt{la} , siendo l y a las dimensiones mayor y menor, respectivamente, de cristal. Con los valores obtenidos se construyen, para cada muestra, las graficas de repartición siguientes:

- Histogramas del factor de tamaño.
- Histogramas del factor de forma.
- Rectas probabilísticas acumulativas del factor de tamaño.
- Rectas probabilísticas del factor de forma.

Aún sabiendo que entre las muestras estudiadas hay diferencias mineralógicas dentro de los propios minerales kandíticos (caolinita y haloisita), tratamos estos en conjunto porque respecto a su comportamiento cerámico, son mucho más significativos los caracteres de forma y tamaño que las pequeñas diferencias de su composición.

El estudio de estas características debiera hacerse teniendo en cuenta la tercera dimensión de los cristales y si

nosotros lo hacemos aquí solo sobre dos de ellas es considerando que los métodos de que de momento disponemos para determinar el espesor de los cristales tiene mucho error.

En la Fig. 14 aparecen las rectas probabilísticas acumulativas, obtenidas para el factor de tamaño. Los valores de las medias geométricas deducidas de ellas se encuentran en la Tabla VII. Como se sabe, la media geométrica de un conjunto de valores como el que corresponde a cada una de las rectas de la Fig. 14, es el valor que corresponde al punto de corte con el eje de abscisas, de la perpendicular trazada desde la intersección con la recta probabilística de la horizontal que pasa por la ordenada 50.

En la tabla VII, también se anota el inverso de la media geométrica hallada o "índice de finura" de cada muestra. Según este resultado, es evidente que el tamaño medio de cristal disminuye en este sentido:

Caolín I --> Caolín III --> Caolín II

Por otra parte, la observación de la Fig. 14, pone de manifiesto, que los valores obtenidos se agrupan más estrechamente en torno a la media geométrica, en este mismo orden. Los valores de las correspondientes desviaciones estándar señalan el mismo hecho pero de un modo cuantitativo (Tabla VIII). Recordemos que las desviaciones estándar s_+ y s_- , corresponden respectivamente a las diferencias en valor absoluto entre la abscisa promedio (media geométrica) y las que corresponden a los puntos de corte de dos perpendiculares: la que interseca en la recta probabilística la horizontal trazada desde la ordenada 84 y la que interseca en la misma, la horizon

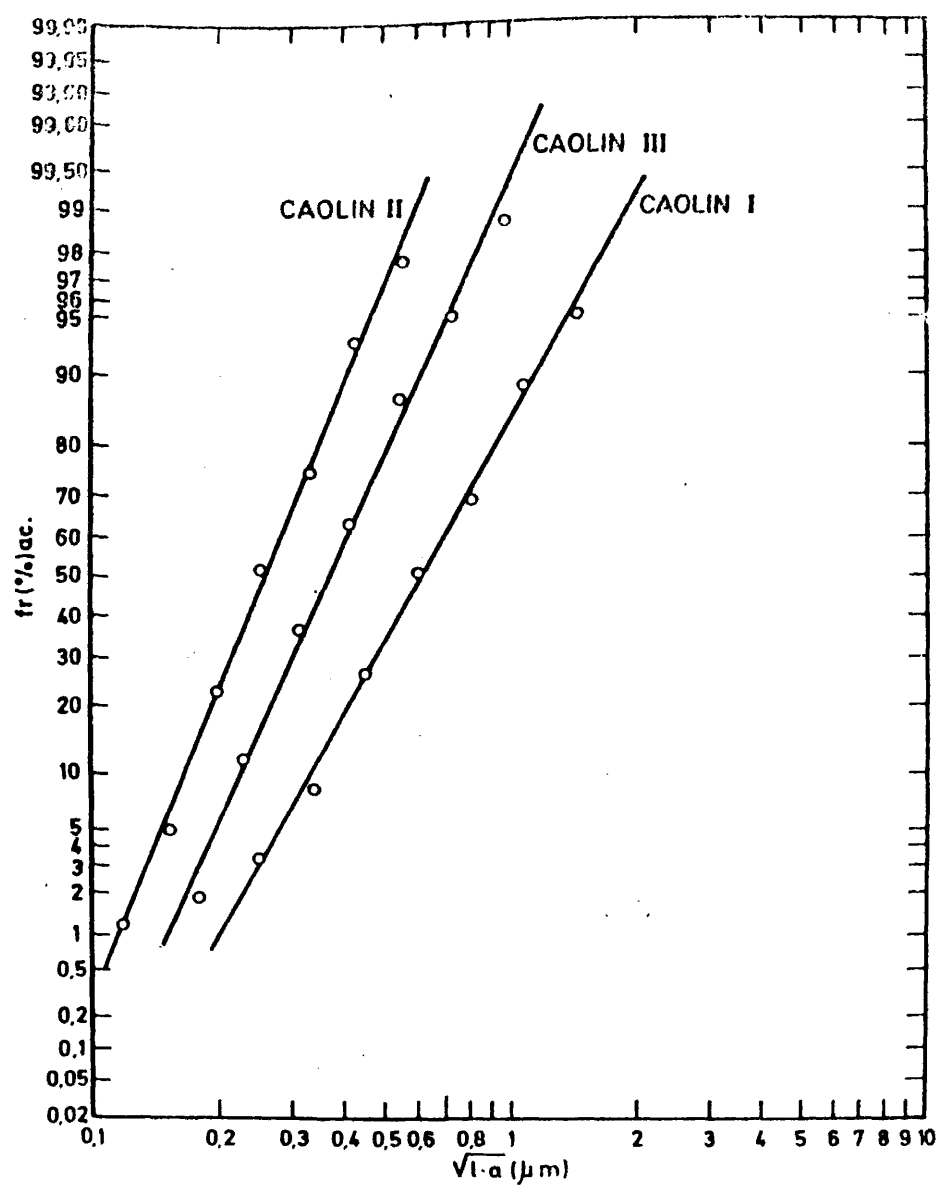


Fig.14.--Rectas probabilísticas acumulativas del "factor de tamaño cristalino" en los caolines.

Tabla VII

Características geométricas de los cristales
kandíticos

Muestra		Caolín I	Caolín II	Caolín III
Determinación				
Factor de tamaño (V/a)	Media geométrica (m)	0,62	0,26	0,37
	Desviación estándar: S_+ (m)	0,38	0,12	0,17
	Desviación estándar: S_- (m)	0,24	0,08	0,12
Índice de finura		1,61	3,85	2,75
Factor de forma ($1/a$)	Media geométrica	3,80	1,22	5,90
	Desviación estándar: S_+	1,55	0,30	3,10
	Desviación estándar: S_-	1,40	0,24	2,05

tal trazada desde la ordenada 16.

Los hechos anteriormente señalados quedan también de manifiesto en los correspondientes histogramas de la Fig. 16.

De todas estas consideraciones se deduce que los caolines se ordenan según el tamaño del conjunto de sus cristales, en el siguiente orden:

Caolín I > Caolín III > Caolín II

En cuanto al factor de forma, los resultados obtenidos son los que aparecen en la Fig. 15 a través de las correspondientes rectas probabilísticas. Los valores deducidos para la media geométrica y las desviaciones estándar en cada caso, pueden verse en la tabla VII, a la que antes se hizo referencia.

Estos resultados indican, en primer lugar, que la forma media de los cristales se hace más equidimensional en el sentido:

Caolín III \rightarrow Caolín I \rightarrow Caolín II

Asimismo, queda de manifiesto, que los valores del parámetro que ahora se mide, se reparten más estrechamente en torno al valor medio, en el orden antes indicado, como se deduce sin más que observar los valores de las correspondientes desviaciones estándar de la tabla VII.

Estos hechos quedan igualmente patentes en los histogramas de la Fig. 16.

De todo lo que antecede, se desprende, que el conjunto de cristales de los caolines aumenta en equidimensionalidad en el orden anteriormente indicado.

Así, según estos resultados, existe entre los caolines estudiados uno, el llamado caolín II, cuyos cristales presen el tamaño más pequeño y la forma más equidimensional.

Es opinión general, según recoge Worrall (55), por ejemplo,

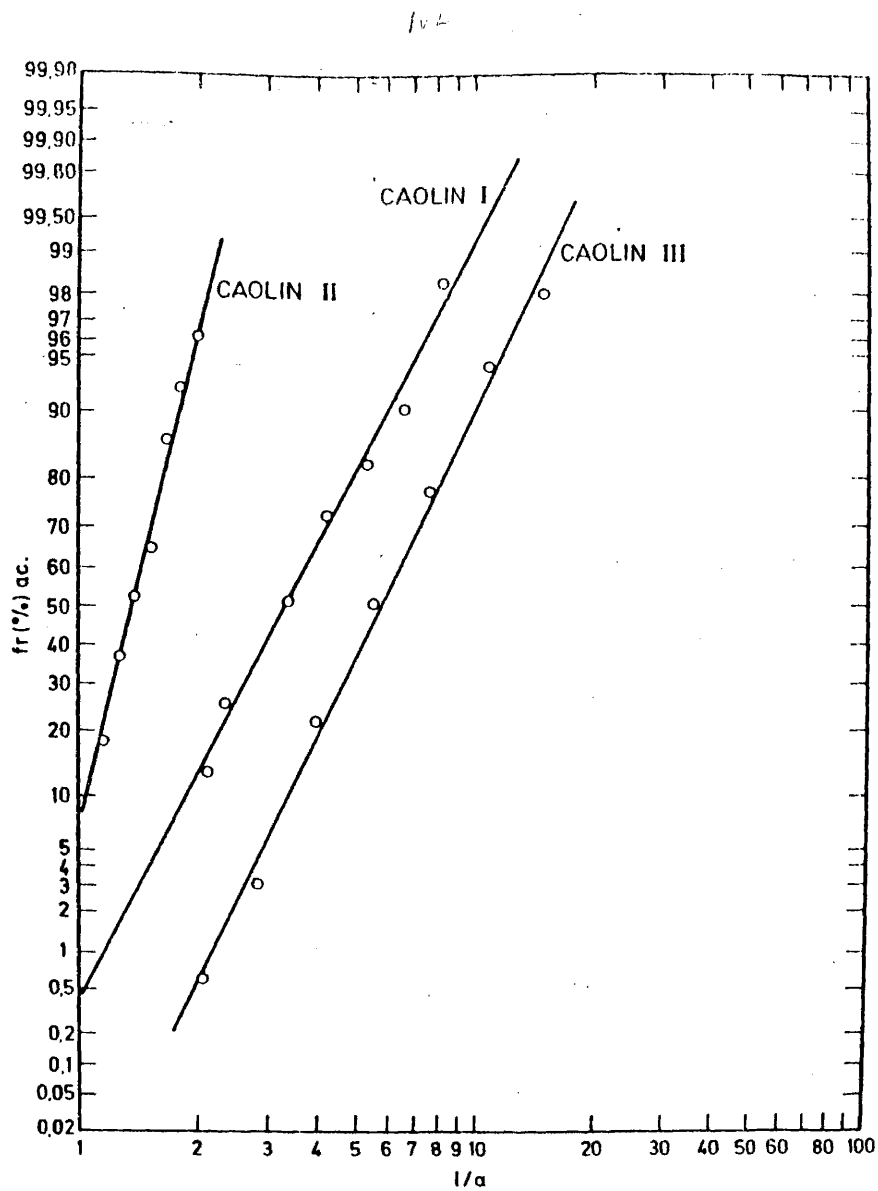


Fig.15.-Rectas probabilísticas acumulativas del "factor de forma cristalina" en los caolines.

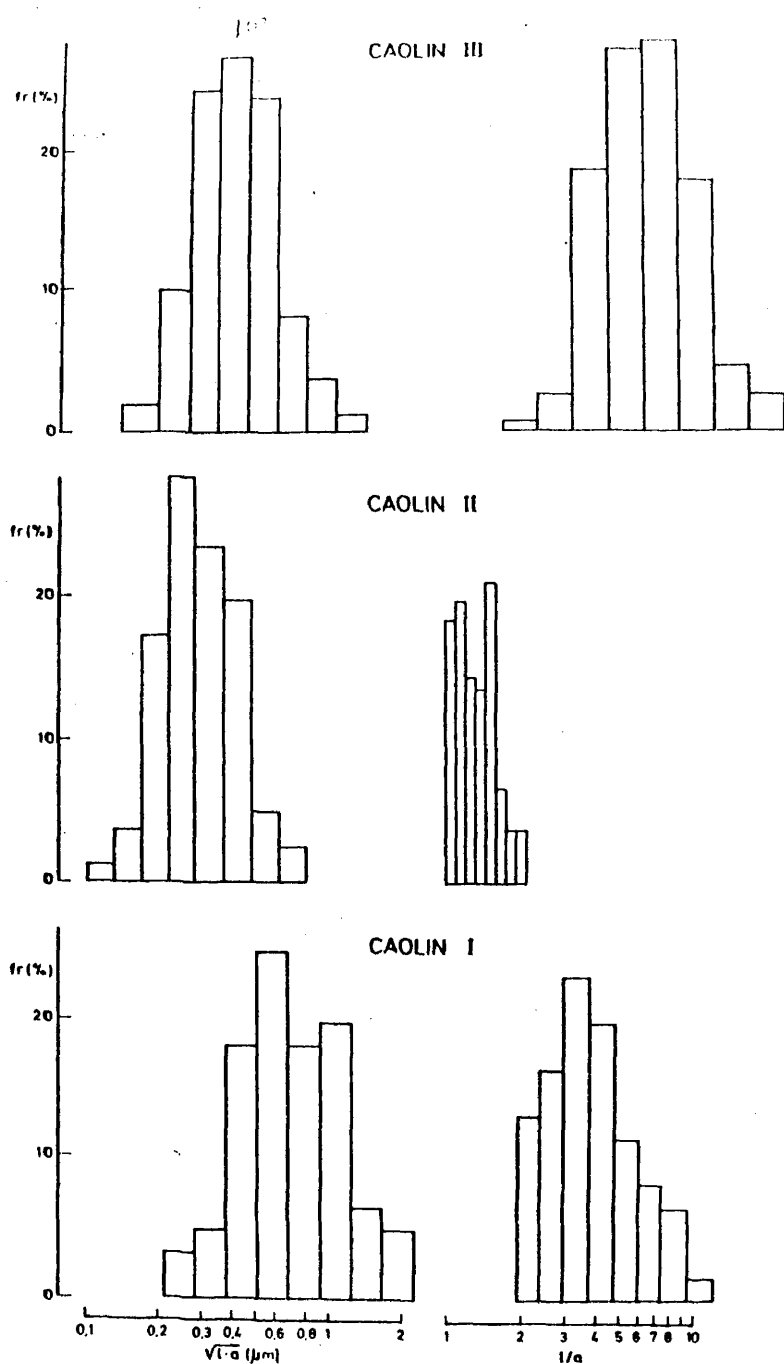


Fig.16.-Histogramas de las características geométricas medidas en los caolines.

que en muestras como las aquí estudiadas, un tamaño pequeño de cristal suele ir unido a un cierto desorden cristalino. Sin embargo los resultados a que acabamos de hacer referencia no parecen soportar esa tesis: en efecto con el caolín II estamos en presencia de una muestra con un alto índice de finura (3,85) y a su vez con un alto índice de cristalinidad (1.10).

Volviendo ahora a considerar los valores obtenidos para la superficie específica de estos caolines se observa, que dos que poseen características geométricas bien distintas como son el II y el III, tienen igual valor de esta propiedad. A este respecto pensamos que el alto valor de este parámetro en el caso del caolín II está propiciado por su pequeño tamaño de cristal mientras que en el III debe estar relacionado estrechamente con su gran anisometría cristalina y su deficiente cristalinidad.

Adelantandonos ahora a lo que, al discutir los resultados obtenidos en productos finales, nos referiremos, digamos que a través de este estudio, no está nada claro que sea la superficie específica el factor determinante que califique al componente plástico como favorecedor de propiedades del producto acabado tales como resistencia mecánica. En nuestro caso ocurre, que dos caolines que poseen la misma superficie específica, dan productos con resistencia mecánica muy distinta: en efecto, entre los tres caolines ensayados es el II el que propicia la más alta resistencia mecánica del producto y el III el que da un producto con valor mínimo de esta propiedad. Más adelante se volverá sobre este extremo.

Resumiendo lo dicho hasta aquí respecto a los caolinos

utilizados en este trabajo, estas materias primas aparecen constituidas fundamentalmente por minerales kandíticos e illita en este orden de importancia. A estos minerales acompañan el cuarzo en pequeña cantidad e indicios de feldespatos. En el caolín I se aprecia, además, la presencia de algo de gibsita y en el II de calcita.

Los índices de cristalinidad de la fracción kandítica de estas muestras son los siguientes: 1,00 para el caolín I, 1,10 para el II y 0,45 para el III.

Según los resultados de microscopía electrónica el componente kandítico se halla formado: por caolinita y haloisita en los caolínes I y III y por caolinita en el II. Por otra parte, los índices de finura de sus cristales individuales, resultan tener los valores siguientes: 1,61 para el caolín I, 3,85 para el caolín II y 2,75 para el caolín III.

La observación de todos estos datos muestra que el caolín II tiene un índice de cristalinidad elevado aunque su tamaño de cristal es particularmente pequeño; por otra parte, el mínimo tamaño de cristal debe ser el responsable de la alta superficie específica de la muestra, y eso a pesar del bajo valor de la relación l/a de sus cristales (ver pag. 100); se da la coincidencia de que esta muestra posee la misma superficie específica que el caolín III, con características geométricas y estructurales muy favorables al desarrollo de dicha propiedad.

En cuanto a propiedades tecnológicas de los tres caolínes estudiados se comprueba que tanto su plasticidad como su refractariedad son las que cabría esperar de su composición.

4.1.2.2. Arcillas.

En la tabla VIII pueden verse los resultados del análisis

Tabla VIII

Análisis químico de las arcillas

	Arcilla Alhama	Arcilla Mérida	Arcilla San Telmo	Arcilla Cabo Vidio	Arcilla Codosera
SiO ₂	56,29	57,02	50,22	59,08	62,15
Al ₂ O ₃	27,54	28,05	32,99	24,83	24,38
Fe ₂ O ₃	1,86	0,76	1,11	1,93	1,49
TiO ₂	0,96	1,43	1,58	1,25	0,87
CaO	1,23	0,10	0,11	0,44	0,23
MgO	0,08	0,16	0,65	0,46	0,69
Na ₂ O	0,24	0,53	0,95	0,29	Ind
K ₂ O	2,75	5,03	5,05	4,10	3,77
Pérdida de peso por cal- cinación	9,17	7,04	7,02	7,03	6,47
Total	100,12	100,12	99,68	99,41	100,05
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3,47	3,46	2,59	4,04	4,33

químico de las arcillas ílíticas que aquí se estudian.

En todas ellas la presencia de SiO_2 es algo elevada, lo que hace presumir la presencia de cuarzo libre.

La proporción de óxidos alcalinotérreos de las muestras indica que están libres de carbonatos, excepto la arcilla de Alhama que con 1,23% de CaO parece contener pequeñas cantidades de calcita.

Las cantidades de óxidos alcalinos, especialmente de K_2O , indica la presencia de minerales micáceos en proporciones importantes.

Los valores de Al_2O_3 y de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por su parte, hacen pensar en la existencia de minerales caoliniticos. Los valores de la pérdida por calcinación, teniendo en cuenta que debe haber cuarzo libre, abonan también la idea de la presencia de estos minerales caoliniticos.

En la Fig. 17 aparecen las curvas de análisis térmico diferencial de estas muestras. En general, son características de mezclas formadas por minerales micáceos y kandíticos; en efecto en ellas puede observarse el pico endotérmico algo ensanchado hacia los 550°C que puede estar producido por ambos tipos de minerales. En el caso de las muestras de Cabo Vidio, Codosera y Alhama el efecto exotérmico que aparece alrededor de 900°C es relativamente pronunciado, lo que hace sospechar que estas son las más ricas en minerales kandíticos. La curva correspondiente a la arcilla de Mérida presenta un hábito distinto, ya que, el efecto endotérmico que normalmente aparece entre 500 y 600°C , se presenta en este caso desdoblado en dos. El primero puede corresponder a minerales micáceos, pero dada su pequeña intensidad se puede pensar que el mineral micáceo sea predominantemente primario, lo que coincide con las identi

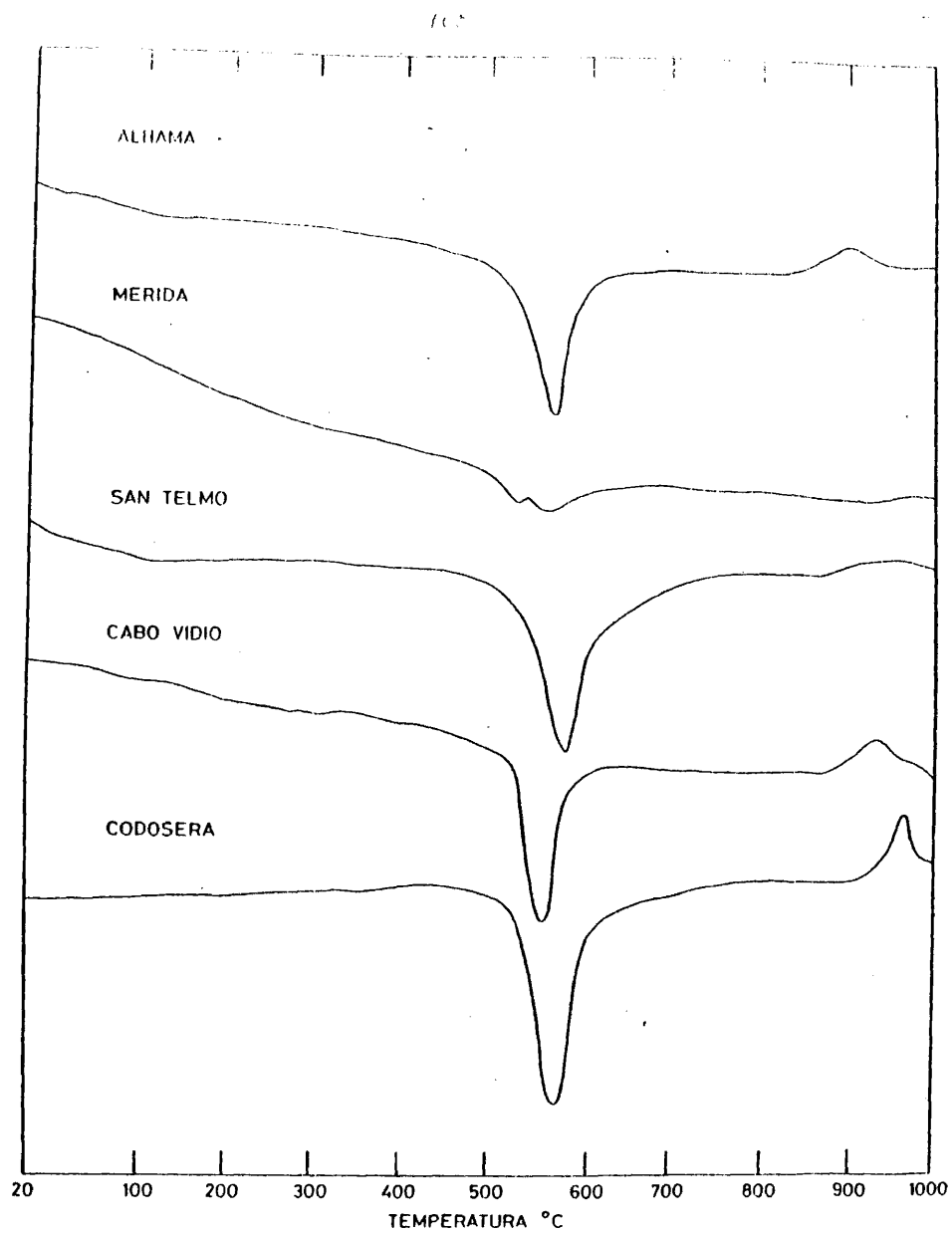


Fig.17.-Curvas de análisis térmico-diferencial de las arcillas.

ficaciones realizadas anteriormente por Alvarez-Estrada y col. (56), (57) sobre muestras de la zona. El segundo efecto puede ser debido a minerales kandíticos en baja proporción, lo que parece tener confirmación en el ligero efecto exotérmico, que aparece hacia los 950°C y que es característico de estos minerales.

Los difractogramas de rayos X que aparecen en la Fig. 18, son los que se han obtenido en muestra desorientada. En todos ellos pueden verse en primer lugar, las difracciones principales de los minerales micáceos: 9,98; 4,47; 2,98...Å y, concretamente la difracción de 2,79 Å característica de la moscovita; con menor intensidad aparecen las de los minerales kandíticos: 7,16; 3,57; 2,49; 2,34...Å y, con menor intensidad aún las características del cuarzo 4,26; 3,34; 1,81...Å. Aparece además la línea de 3,24 Å, muy débil, del feldespato potásico ortosa. Por otra parte en el diagrama de la arcilla de Mérida existen las líneas de 9,26; 4,51; y 3,07 Å características de la pirofilita, compuesto que no quedó de manifiesto por análisis térmico diferencial, ya que, no apareció su pico endotérmico hacia los 750°C. Finalmente en el diagrama de la arcilla de Alhama aparece una línea muy débil de 3,03 Å, característica de la calcita.

El estudio de los difractogramas de las muestras orientadas con agua y con glicerina no aportan nada nuevo y, en los de las muestras calcinadas a 550°C dos horas, la difracción 001 de los minerales kandíticos -de 7 Å aproximadamente- ha desaparecido, lo cual elimina la posibilidad de existencia de minerales que pudieran poseer este espaciado como de segundo orden, como podrían ser la clorita o la vermiculita.

Por otra parte, la sola observación de los diagramas de ra

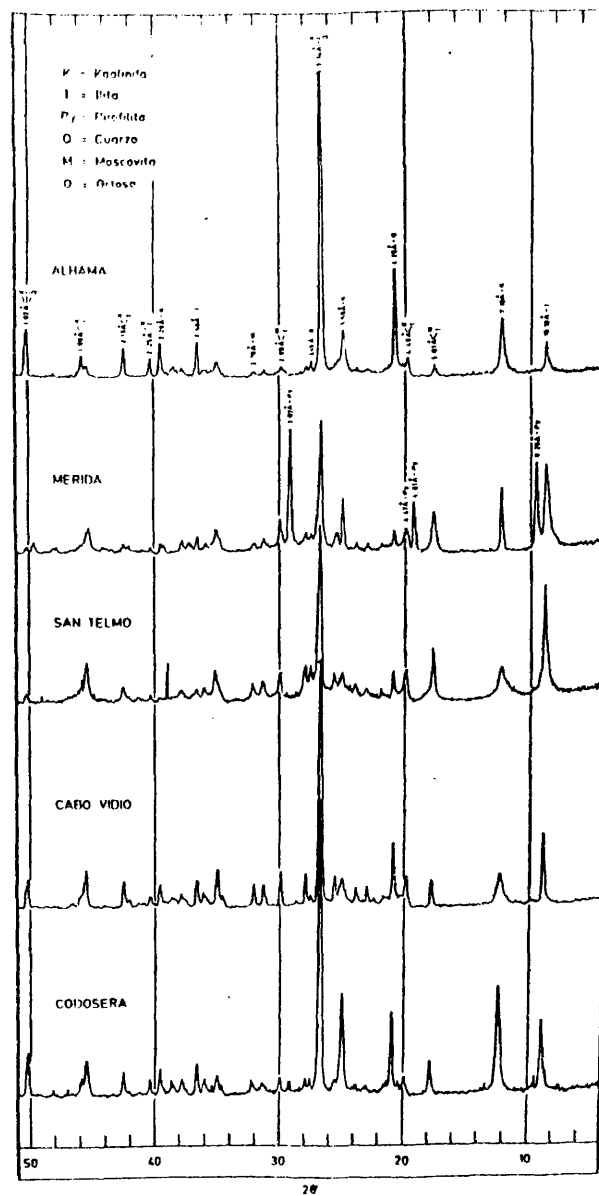


Fig.18.-Diagramas de difracción de rayos X de las arcillas.

Los rayos X indican que la fracción caolínica de estas muestras posee una cristalización buena en el caso de las arcillas de Mérida, Codosera y Alhama siendo mucho más deficiente en el caso de las de Cabo Vidio y San Telmo.

Algunos de los resultados obtenidos por microscopía electrónica aparecen en la Fig. 11. En el estudio de estas muestras por este método, se ven cristales illíticos de perfección morfológica diversa. Los de la arcilla de Mérida son extremadamente pequeños, por lo cual, en concordancia con Alvarez-Estrada (56) podrían corresponder a la mica primaria sericita, hecho además acorde, con lo indicado al discutir los resultados del análisis térmico diferencial de esta muestra.

Se observan además en estas muestras, cristales pseudoexagonales de caolinita, que en la arcilla de Alhama tienen una gran perfección cristalina. En las arcillas de Mérida y Cabo Vidio existen además cristales tubulares de haloisita.

Entre los minerales que acompañan a los arcillosos, se observa la presencia de cuarzo, que se presenta en forma de cristales prismáticos y opacos.

Teniendo en cuenta los resultados de todos los métodos citados, especialmente los obtenidos por difracción de rayos X, se ha realizado el análisis mineralógico estimativo de las muestras en estudio; los resultados del mismo aparecen en la tabla IX. Como puede verse en ella, en todas dominan los minerales micáceos, a excepción de la muestra de Alhama, en la que los minerales kandíticos son mayoritarios. Por otra parte, la composición mineralógica de la muestra de Mérida se diferencia sensiblemente de la de las otras por la existencia en ella de pirofilita y también por su contenido escaso de cuarzo.

Pasando ahora a los resultados de las determinaciones de

Tabla IX

Análisis mineralógico estimativo de las arcillas

Muestra Composición (%)	Arcilla Alhama	Arcilla Mérida	Arcilla S.Telmo	Arcilla C.Vidio	Arcilla Codosera
Minerales kandíticos	40	15	20	25	30
Minerales micáceos	30	60	65	55	40
Pirofilita	--	20	--	--	--
Cuarzo	20	5	10	25	30
Ortosa	5	Ind	5	Ind	5
Calcita	Ind	--	--	--	--

sicas y tecnológicas, presentamos en primer lugar, los hallados en el análisis granulométrico, resultados que aparecen reflejados en las curvas que aparecen en la Fig. 19. Como puede verse, la distribución es lineal hasta diámetros equivalentes grandes en el caso de las muestras de Alhama, Codosera y Mérida; en las dos primeras la linealidad se mantiene hasta las 15 micras, en la de Mérida hasta las 25. La distribución en la arcilla Cabo Vidio se aproxima a la normal logarítmica, correspondiendo la mayor irregularidad de distribución a la de San Telmo. Por otra parte, la proporción de fracción menor de dos micras en estas muestras es variable: es estimable en las de Alhama, Codosera y Mérida, alcanzando valores aproximados de 12, 8 y 7% respectivamente; es en cambio pequeña (con valores próximos al 1%) en las muestras de San Telmo y Cabo Vidio.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de superficie específica y plasticidad de estas arcillas son las que se recogen en la Tabla X.

Teniendo en cuenta que la superficie específica del caolín es frecuente que se halle comprendida entre 8 y 10 m²/g., y que la de una arcilla ilítica tipo, como es la de Illinois, es de 52 m²/g., y considerando que este valor baja rápidamente al disminuir el contenido de illita en favor del contenido en minerales micáceos primarios, puede pensarse en justificar los valores hallados para esta propiedad.

La superficie específica de la arcilla de Alhama se corresponde bien con su constitución mineralógica. Por su parte, la superficie específica de la arcilla de Mérida, con un alto porcentaje de minerales micáceos, se justifica admitiendo que estos son sobre todo primarios, como quedó de manifiesto a tra-

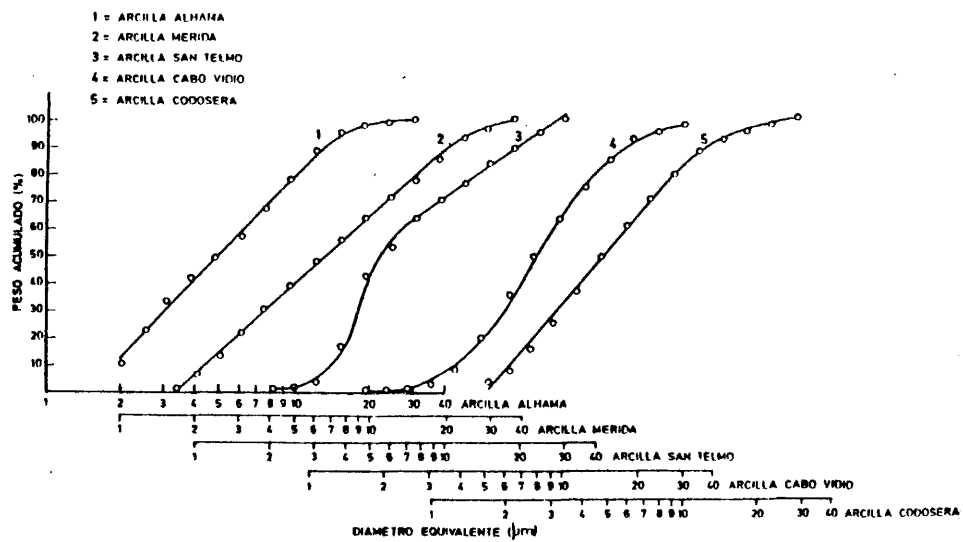


Fig.19.-Curvas granulométricas acumulativas de las arcillas.

Tabla X

Superficie específica y plasticidad de las arcillas

Muestra Determinación	Arcilla Alhama	Arcilla Mérida	Arcilla San Telmo	Arcilla Cabo Vido	Arcilla Codocera
Superficie específica (m ² /g)	38	19	16	7	7
Índice de plasticidad Rieke	9	16	15	11	13

vés de la correspondiente curva de análisis térmico diferencial. En la de San Telmo, la baja superficie específica se puede atribuir a su mayor tamaño de cristal. Los valores para las muestras de Cabo Vidio y Codosera son bajos y solo justificables en parte por su alto contenido en cuarzo.

En cuanto a los índices de plasticidad, puede verse, que el valor mínimo corresponde a la muestra de Alhama, este resultado parece natural considerando que es esta la más rica en caolín. La plasticidad de las demás arcillas no varía mucho entre ellas, a pesar de las diferencias existentes en su superficie específica, a la que acabamos de hacer referencia.

Por último, en la Fig. 20 pueden verse algunas de las fotografías obtenidas, durante el calentamiento de las muestras, en el microscopio de calefacción.

En ella es fácil observar que en ningún caso se alcanza el punto de semiesfera o de "fusión" de las muestras, produciéndose su máxima contracción (sinterización) a las temperaturas siguientes: la arcilla de Alhama a los 1.340°C, la de Mérida a los 1.360°C, la de San Telmo a los 1.300°C y las de Cabo Vidio y Codosera a los 1.400°C. Estos resultados, en general, están justificados por la constitución de las muestras. El hecho de que la arcilla de Alhama, más caolinítica, y por tanto con un contenido menor en alcalinos, expanda a una temperatura más temprana (a partir de los 1.340°C) debe estar producido por la pequeña cantidad de carbonatos detectada en esta muestra.

Resumiendo los resultados obtenidos en el estudio de las arcillas utilizadas en este trabajo, podemos decir, en primer lugar, que todas aparecen formadas por mezclas de minerales

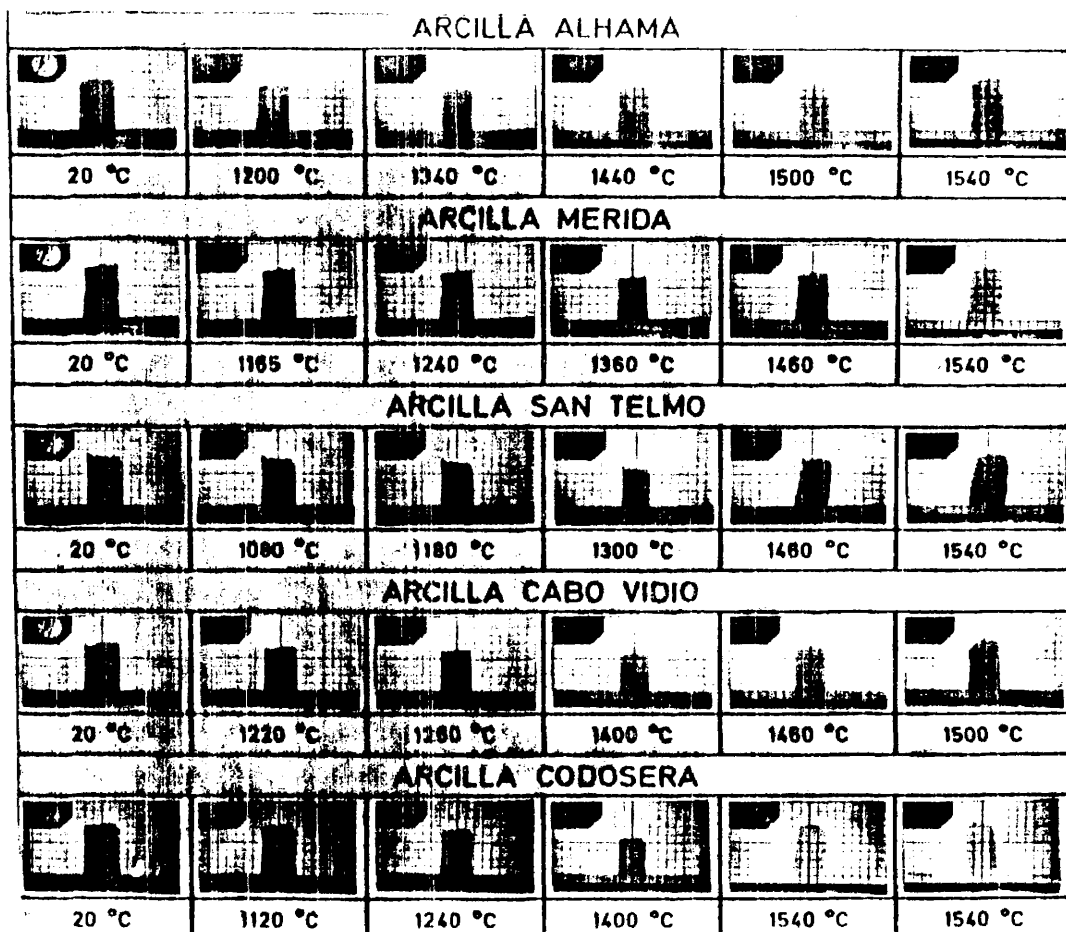


Fig. 20.-Fotografías obtenidas durante el calentamiento de las arcillas, en el microscopio de calefacción.

micáceas illita y moscovita y de caolinita. La fracción micácea de la muestra de Mérida, según los resultados obtenidos, especialmente por análisis térmico diferencial y microscopía electrónica es la mica primaria sericita, resultado que está de acuerdo con identificaciones realizadas con anterioridad por otros autores en muestras de la zona. La arcilla de Mérida y la de Cabo Vido contienen algo de haloisita; en la primera se aprecia además la presencia de pirofilita y en la de Alhama, de pequeñas cantidades de calcita.

En cuanto a la superficie específica de estas muestras, el valor hallado para la de Alhama es normal. En la arcilla de Mérida su contenido en minerales micáceos primarios determina que su superficie específica sea baja. El valor de esta propiedad en la arcilla de San Telmo puede justificarse por el tamaño de su cristal. Los bajos valores, de las arcillas de Cabo Vido y Codosera pueden deberse a su alto contenido en cuarzo.

Las muestras en general, presentan una aceptable distribución granulométrica, así como, adecuadas plasticidad y refractariedad para el fin a que en nuestro caso se destinan.

4.2. Producto acabado.

4.2.1. Producto obtenido a partir de pastas que contienen caolín como único componente plástico.

Recordemos que estas son las composiciones denominadas A, B y C (Tabla II). Todas ellas se hallan constituidas por 35 % de caolín, 25 % de feldespato y 40 % de alúmina. Se diferencian en que en la porcelana A el caolín que interviene es la muestra I, en la B la muestra II y en la C la muestra III. Las temperaturas de cocción de estas porcelanas son -- las que aparecen en la Tabla XII. Estas temperaturas son a aquellas a las que se ha obtenido un producto con capacidad de absorción de agua 0,0.... y resistencia mecánica máxima, según se ha indicado en la página 77.

En la Fig. 21 pueden verse los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos. De su estudio se deduce que estas porcelanas se componen de α -Al₂O₃ y mullita como fases principales. Las porcelanas B y C contienen una pequeña proporción de cuarzo y la porcelana C una pequeña proporción de cristobalita.

Los resultados obtenidos en el análisis mineralógico -- cuantitativo, efectuado por difracción de rayos X, se encuentran en la Tabla XIII. La proporción de α -Al₂O₃ encontrada es de 42 % en las porcelanas A y C y de 41 % en la porcelana B. La proporción de mullita obtenida oscila entre el 20% en la porcelana A y el 11 % en la porcelana B. Las porcelanas B y C contienen indicios de cuarzo y la porcelana C in-

Tabla XI

Propiedades en crudo de las porcelanas A, B y C.

Porcelana	Contracción secado (%)	r. m. flexión (Kp/cm ²)
A	4,0	4,2
B	5,2	6,3
C	4,9	5,8

Tabla XII

Propiedades en cocido de las porcelanas A, B y C.

Porcelana	Temperatura cocción (°C)	Contracción cocción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad interna (vol %)	Intervalo radio poro (μm)	α 20-600x10 ⁶ (cm/cm/°C)	r. m. flexión (Kg/cm ²)	Conductividad eléctrica (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	τ_e (°C)
A	1.400	15,7	2,93	4,0	0,5-6,5	6,3	1.930	$3,0 \times 10^{-14}$	814
B	1.250	17,0	2,90	1,5	0,4-3,2	6,5	2.005	$7,5 \times 10^{-13}$	536
C	1.300	16,4	2,92	5,2	0,5-4,7	6,0	1.700	$2,1 \times 10^{-14}$	---

Tabla XIII

Composición mineralógica de las porcelanas A, B y C.

Porcelana Composición (%)	A	B	C
α -Alúmina	42	41	42
Mullita	20	11	15
Cuarzo	--	Ind.	Ind.
Cristobalita	--	--	Ind.
Fase vítrea	38	48	43

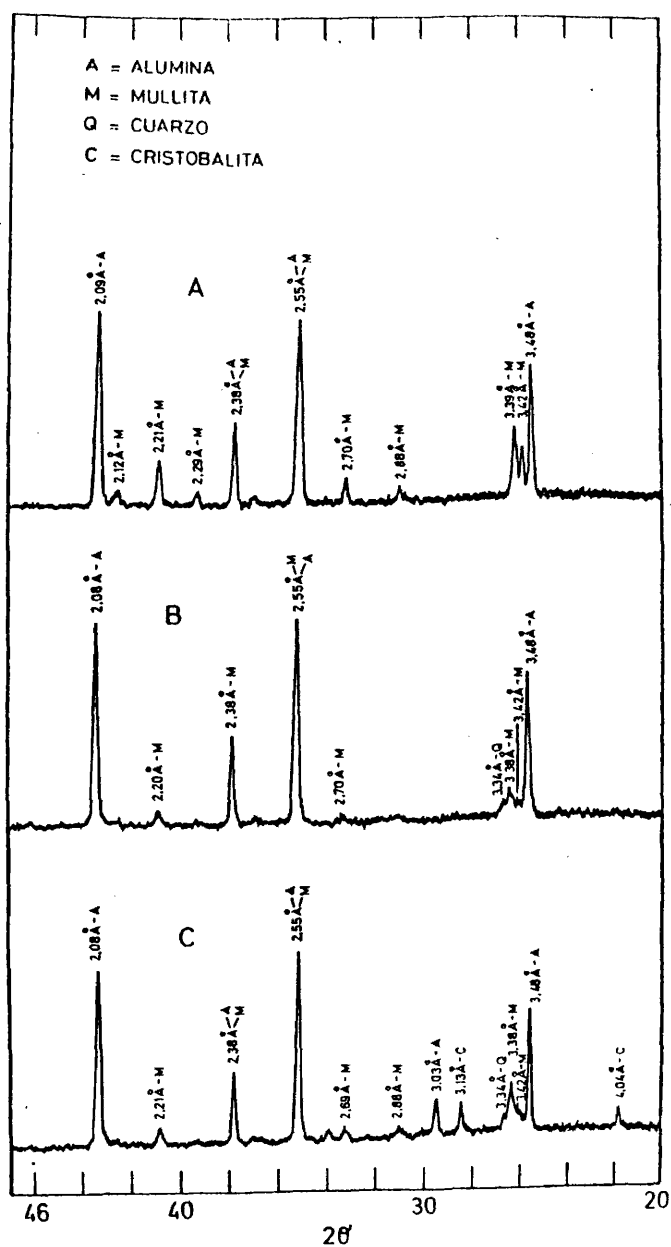


Fig. 21.-Diagramas de difracción de rayos X de las porcelanas A, B y C.

dicios de cristobalita. El resto hasta cien es fase vítrea.

En la Fig. 22 aparecen algunas de las fotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en las porcelanas que se estudian; en ellas pueden observarse aspectos de su porosidad interna. Los valores de esta característica, expresados en tanto por ciento, evaluados según se ha indicado en el apartado 3.2.2.1.2., quedan recogidos en la Tabla XII y en los histogramas de la Fig. 23. Así puede verse -- que la porosidad es mínima en la porcelana B, con un 1,5 % y máxima en la C con un 5,2 %.

En la Fig. 24 aparecen algunas de las microfotografías obtenidas en estas porcelanas por microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.) y de barrido (M.E.B.), que muestran aspectos de su microestructura. Los resultados obtenidos en las determinaciones tecnológicas de los productos en crudo y en cocido, aparecen en las Tablas XI y XII, respectivamente.

En la Tabla XI se ve, por ejemplo, que la contracción lineal por secado oscila entre 4,0 % para la composición A y 5,5 % para la B. Por otra parte puede verse en la misma Tabla, que la resistencia mecánica a la flexión en crudo, es máxima para esta composición ($6,2 \text{ Kp/cm}^2$) y mínima para aquélla ($4,2 \text{ Kp/cm}^2$).

En la Tabla XII, se puede observar, que la contracción por cocción oscila entre 15,7 en la porcelana A y 17,4 en la B.

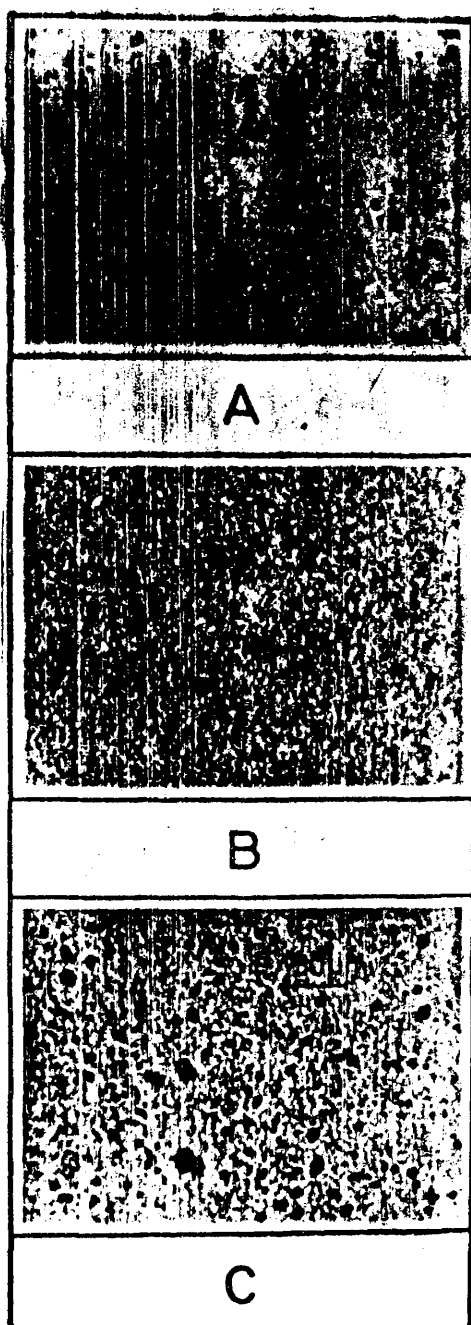


Fig. 22.-Microfotografías obtenidas
por microscopía de luz re-
flejada en las porcelanas
A, B y C.

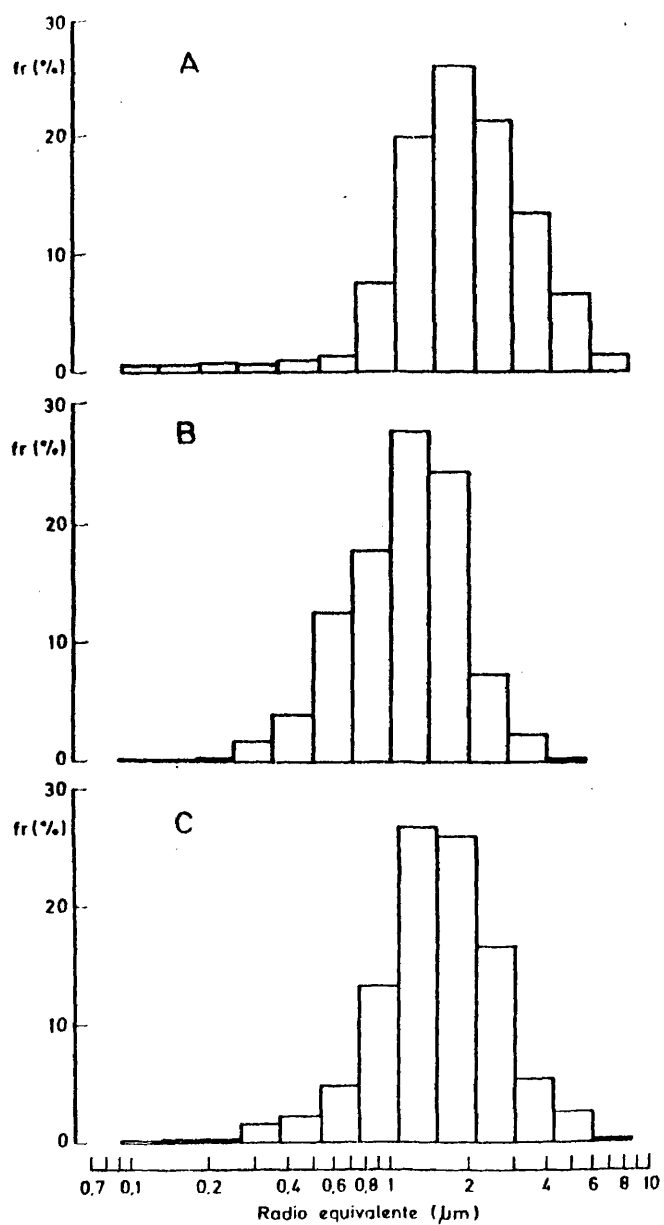


Fig.23.-Histogramas del radio de poro en las porcelanas A, B y C.

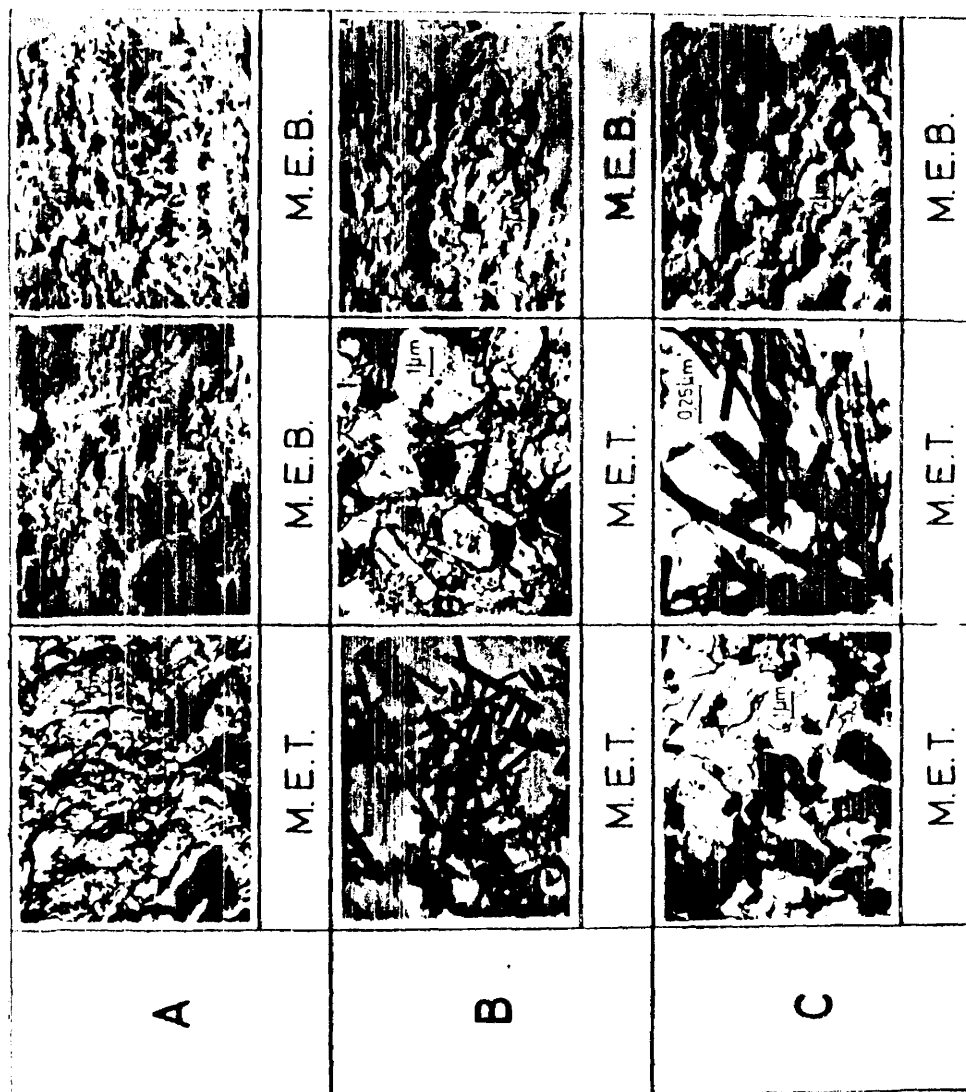


Fig. 24.--Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas A, B y C.

Por su parte, la densidad aparente varía entre 2,93 g/cm³ en la porcelana A y 2,90 g/cm³ en la porcelana B.

Los coeficientes medios de dilatación de las muestras estudiadas son los que corresponden a su composición (Wars-haw y Seider (14)). El valor algo más elevado en la porcelana B puede estar relacionado con la presencia de pequeñas cantidades de carbonatos en el caolín II. Los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo que se ha indicado en la Pág. 6 y desplazado a los valores menores. En todos los casos la relación dilatación-temperatura es lineal (Fig. 25).

La resistencia mecánica a la flexión del producto cocido, es en todos los casos alta, de acuerdo con la constitución de las porcelanas, siendo mínima en la porcelana C (1.700 Kp/cm²) y máxima en la B (unos 2.000 Kp/cm²).

La conductividad eléctrica de estas porcelanas es siempre suficientemente baja, siendo mínima en la porcelana A y máxima en la B.

En cuanto al valor de T_e , que se ha determinado únicamente en las porcelanas A y B, es de 814°C para la primera y de 636°C para la segunda.

4.2.1.2. Discusión

La proporción de α -alúmina encontrada por difracción de rayos X, que es de 41-42 % (Tabla XIII), indica que la alúmina introducida en las pastas (40 %) no sufre modificación en el curso de las reacciones de formación de estas --

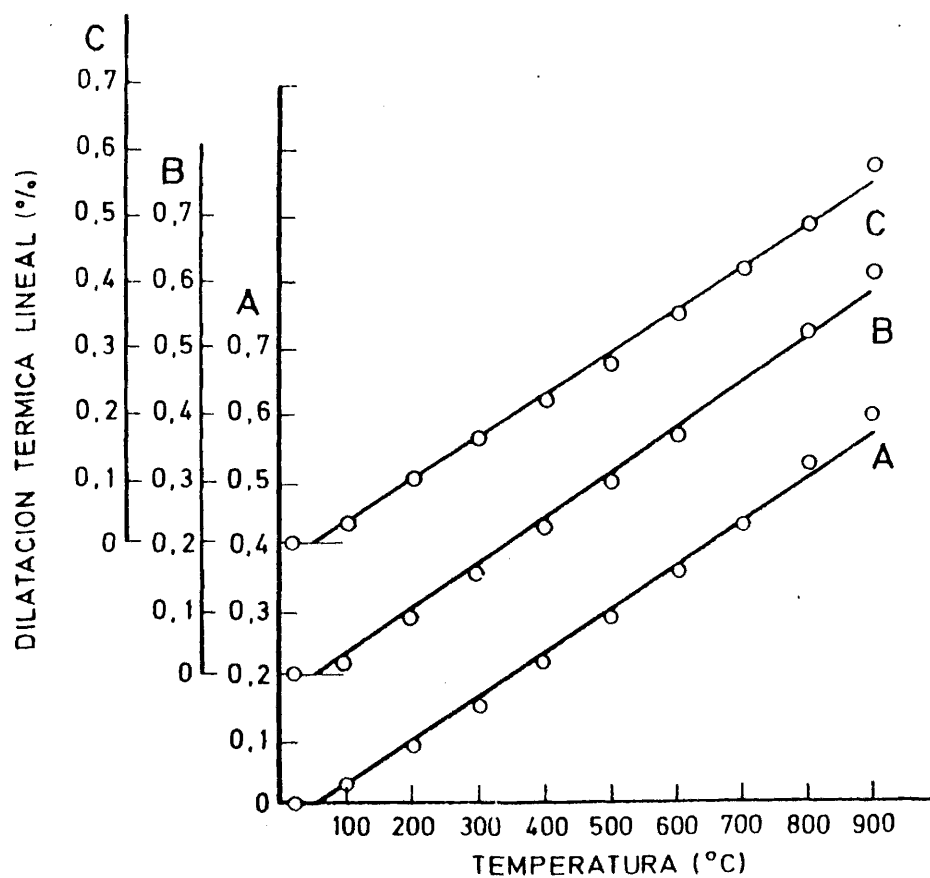


Fig.25.-Relación % dilatación/temperatura en las porcelanas A, B y C.

porcelanas. La diferencia entre este valor y los obtenidos experimentalmente se halla dentro de los límites de error -- del método, el cual se puede estimar en un 5 %. Según esto, sólo existe transformación en el conjunto de los componentes, arcilloso y feldespático, que constituirán la matriz -- de estas porcelanas.

La composición química completa de la misma es la que -- aparece en la Tabla XIV y la reducida a los óxidos fundamen-- tales SiO_2 , Al_2O_3 y K_2O se recoge en la Tabla XV. Tomando -- como base que la alúmina en la porcelana es la que se incor-- poró en las pastas, conforme a lo expresado anteriormente, y llevando los valores de la Tabla XV al correspondiente -- diagrama de fases (Fig. 26), se calcula la composición ming-- ralógica que se alcanzaría en el equilibrio. Los resultados de este cálculo son los que aparecen en la Tabla XVI.

Comparando ahora la proporción de mullita experimental-- mente determinada en cada porcelana (Tabla XIII) con la pro-- porción que se alcanzaría en el equilibrio, se comprueba -- que, como cabía esperar, las reacciones de formación han -- avanzado más en la porcelana A que en la C, y más en ésta -- que en la B, en el mismo sentido en que varían sus tempera-- turas de cocción.

En cuanto a las propiedades tecnológicas en crudo, pue-- de verse que, tanto la contracción por secado como la resis-- tencia mecánica a la flexión, que en lo sucesivo denominare-- mos como r.m., adquieren valores que varían en este senti--

Tabla XIV

Composición química de la matriz de las porcelanas A, B y C
(fracción: componente plástico + feldespato).

Porcelana	A	B	C
SiO ₂	56,98	61,30	62,17
Al ₂ O ₃	34,67	28,63	29,45
Fe ₂ O ₃	0,80	0,79	0,65
TiO ₂	0,08	0,18	0,13
CaO	0,40	1,52	0,30
MgO	0,25	0,18	0,28
Na ₂ O	1,15	1,42	1,12
K ₂ O	5,67	5,98	5,90

Tabla XV

Composición química reducida a los óxidos fundamentales
SiO₂, Al₂O₃, K₂O, de la matriz de las porcelanas A, B y C.

Porcelana	A	B	C
SiO ₂	56,98	61,30	62,17
Al ₂ O ₃	35,55	29,60	30,23
K ₂ O	7,47	9,10	7,60

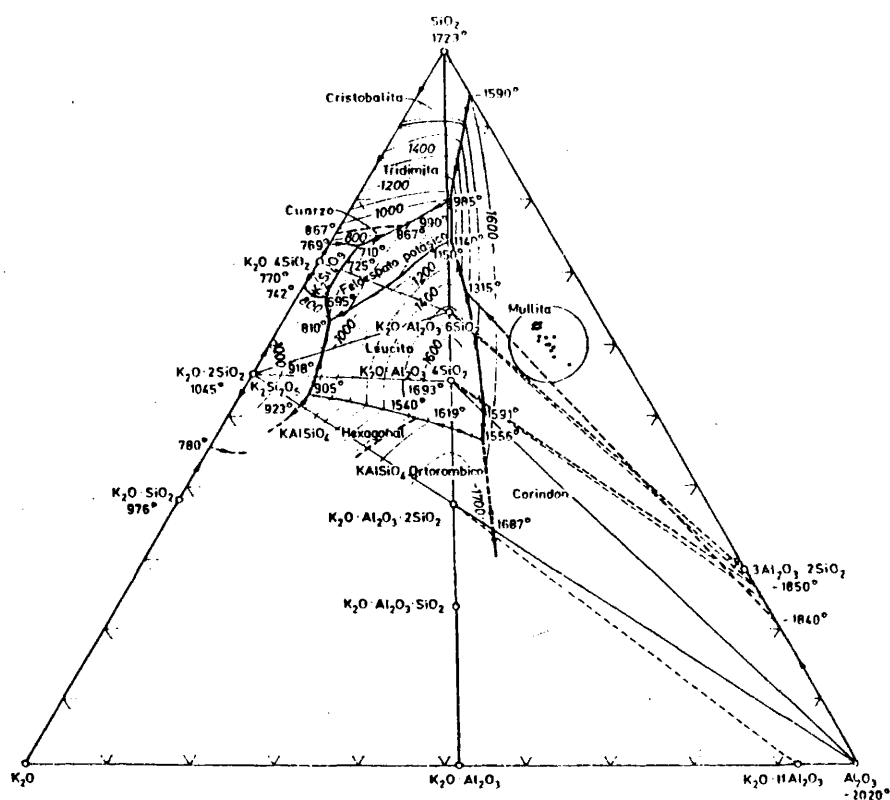


Fig.26.--Situación en el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ de las composiciones que se estudian.

Tabla XVI

Composición mineralógica en el equilibrio de las porcelanas A, B y C.

Porcelana Composición (%)	A	B	C
α -Alúmina	40	40	40
Mullita	20	15	16
Fase vítrea	40	45	44

do: B>C>A. Se comprueba que el sentido de variación es el mismo que el de los índices de plasticidad de los caolines que intervienen en cada una de las pastas (Tabla VI). En cuanto a la secuencia de variación de las propiedades físicas, intrínsecas de cada caolín, aparece sólo clara la que corresponde a las características geométricas de los cristales kandíticos: es el caolín II (porcelana B) el que con un tamaño de cristal más pequeño (Tabla VII) produce una mayor contracción en el secado y una mayor r.m. a la flexión de las piezas (Tabla XI). Esto está de acuerdo con las ideas clásicas sobre el tema. No quedan, por el contrario, claramente confirmadas las ideas existentes sobre la superficie específica, que en lo sucesivo denominaremos como S.E. En efecto, puede verse que dos caolines con igual S.E. dan lugar a piezas con r.m. a la flexión visiblemente distintas. Esto ocurre en crudo y también en cocido. Más adelante se volverá sobre ello.

Los valores de contracción por cocción de las piezas son normales en el tipo de porcelana de que se trata; las pequeñas diferencias existentes entre las tres composiciones se manifiestan en igual sentido que las propiedades en crudo a que acabamos de aludir.

Pasamos ahora a comentar los resultados de las determinaciones físicas y tecnológicas en los productos acabados.

Observando los valores de porosidad interna en la Tabla XII, destaca el pequeño valor que corresponde a la porcela-

na B, hecho que queda visualizado en las microfotografías - de la Fig. 22. En la Fig. 23 puede verse que el 95 % de los poros se acumula entre los radios de 0,5-6,5 μ m, en el caso de la porcelana A, entre los radios de 0,4-3,2 μ m en la B y entre 0,5 y 4,7 μ m en la porcelana C.

Los valores de densidad aparente son los que corresponden a la composición de estas porcelanas. La mayor proporción de fases cristalinas de las porcelanas A y C se traduce en una mayor densidad; hay que tener en cuenta, no obstante, a la hora de comparar el valor de esta propiedad en las porcelanas A y C por una parte y B por la otra, que la menor porosidad de ésta última, influye en que la diferencia entre los valores de la densidad de unas y otra no sea mayor aún.

Como se dijo en la introducción del trabajo (Apartado 1.3.), la resistencia mecánica a la flexión es la propiedad más importante de las porcelanas electrotécnicas. Estos materiales deben estar capacitados para soportar los esfuerzos a que se ven sometidos en las líneas de tendido eléctrico.

Las tres porcelanas estudiadas, como era de esperar, poseen resistencia mecánica apropiada para los usos a que normalmente son destinadas. Como puede verse, esta propiedad varía entre ellas así: B A C. También aquí, como ocurre - en crudo, el mayor valor de esta propiedad corresponde a la porcelana en cuya composición interviene el caolín de Alhama de Aragón o caolín II. En esta porcelana es, como se vió,

donde menos han avanzado las reacciones (ha necesitado menor temperatura para alcanzar porosidad abierta cero) y es, por otra parte, la que posee menor porosidad cerrada. En cuanto al avance de las reacciones, en lo que significa de proporción de mullita formada, no actúa decisivamente en la resistencia mecánica de la porcelana, idea repetidamente recogida en la literatura, ya que no aparece relación entre la proporción de este silicato aluminico y la r.m. de la porcelana (Tablas XII y XIII).

Seguramente por movernos en un campo estrecho de composiciones, en nuestro caso, aparece como mucho más importante la consideración directa de caracteres estructurales que el estudio de predicciones de composición sobre el correspondiente diagrama de fases; en todo caso, en el trabajo se atiende a aquél extremo.

Si observamos la secuencia de los valores de porosidad cerrada constatamos que éstos varían así: $B < A < C$ y lo mismo ocurre con los tamaños de poro, según se comentó más arriba. Es decir, la secuencia de variación de tanto por ciento de porosidad cerrada y de tamaño medio de poro es la contraria a la de la resistencia mecánica, hecho que, por otra parte, es natural.

En cuanto a la microestructura observada por microscopía electrónica, varios hechos pueden destacarse. Han sido realizadas medidas de las características geométricas de los cristales de mullita en un buen número de microfotogra-

fías: así ha podido observarse que la longitud media de las agujas mullíticas varía en el sentido: $B < A < C$; es decir, - parece que la disminución de tamaño de los cristales de mullita es paralela a un aumento de r.m. de la porcelana; así, mientras que la diferencia en la proporción de mullita formada, dentro de los límites que aquí se consideran, parece no afectar a aquella propiedad tecnológica, sí parece que - la afecta las características geométricas de sus cristales: parece propiciarla el pequeño tamaño de los mismos; este hecho es explicable de acuerdo con las ideas clásicas sobre - el tema, recogidas en la introducción del trabajo.

Por otra parte, la microscopía electrónica de barrido - (Fig. 24) ha puesto claramente de manifiesto que la secuencia en la homogeneidad de la microestructura de la porcelana es esta: $B > A > C$.

Volviendo ahora a la posible responsabilidad de las características físicas de los cristales kandíticos del componente plástico de estas porcelanas (que, recordemos, es el único que varía de una a otra), parece evidente que la influencia de la S.E., unida muchas veces a relajaciones estructurales de los minerales laminares, no queda clara, lo cual contradice lo afirmado por otros autores.

A este respecto pueden citarse las afirmaciones de Koch sobre influencia de la S.E. en propiedades de la porcelana (27). Puede recordarse, asimismo, lo que reiteradamente se lee respecto a que una estructura relajada de la caolinita,

por ejemplo, mejora las propiedades tecnológicas de la porcelana en cuya composición interviene; se pone como ejemplo la influencia de pequeñas cantidades de ball-clay. Paralelamente puede leerse que minerales que son capaces de dividirse en partículas muy pequeñas, como la montmorillonita, producen aumento considerable de r.m. de las piezas y, en este punto, ya nadie habla de defectos estructurales del mineral. Estas consideraciones y nuestros resultados nos llevan a -- pensar que la acción beneficiosa de la alta S.E. de caolines, y también de arcillas, existe cuando es expresión de su pequeño tamaño de cristal; la otra causa importante que propicia aquella propiedad, la anisometría cristalina, unida normalmente a una gran relajación estructural, tiene un efecto mucho menos claro, tanto respecto a propiedades tecnológicas en crudo como en cocido de la porcelana en cuya composición intervienen esas materias primas.

Esto nos lleva a la conclusión de que, entre los caolines y arcillas de cocción clara, resultan especialmente interesantes, tecnológica y, por tanto, económicamente hablando, los que poseen tamaños menores de cristal. Lo que podría entenderse como "individualidades cristalinas" de los minerales laminares, pueden hoy independizarse ya a nivel industrial gracias a las técnicas de deslaminación. La existencia de ellas da auténtico valor a todo lo que constituye la problemática de las características geométricas de esas individualidades.

En vista de todo ello, se prepara actualmente un estudio estadístico sobre microfotografías electrónicas, obtenidas en muestras deslaminadas de los principales tipos de caolines industriales españoles; para ello contamos con la colaboración desinteresada de la industria cerámica.

La conductividad eléctrica de estas porcelanas se encuentra dentro del intervalo exigido a los materiales aislantes destinados a ser usados en alta tensión y baja frecuencia, y además, los resultados obtenidos para esta propiedad están desplazados hacia los valores más bajos (Pág. 7). Asimismo la temperatura T_e de las porcelanas A y B son superiores a los exigidos, que también se encuentran en la Pág. 7 . En la porcelana C, en la cual no se ha determinado esta propiedad, cabe esperar un valor igualmente superior a los indicados en la Pág. 7 , dado que su constitución mineralógica no difiere mucho de la de las otras porcelanas.

Por otra parte, la conductividad eléctrica de la porcelana A es la menor entre todas, le sigue en orden creciente la C y, en último lugar figura la B. Esta secuencia de variación se puede relacionar con el contenido en alcalinos y alcalinotérreos de los distintos caolines que integran las -- pastas iniciales. Al aumentar aquél en el orden Caolín I -- --- Caolín III --- Caolín II es lógico que la conductividad de las correspondientes porcelanas aumente en el mismo sentido, ya que son aquellos iones los que moviéndose a través de la fase vítrea dan lugar a la conducción eléctrica, con-

forme a lo que se indicó en la Pág. 49.

Lo mismo se puede decir acerca de la temperatura T_e , esperándose para la porcelana C un valor intermedio entre los de la A y la B.

4.2.1.3. Resumen de la discusión

De acuerdo con nuestros resultados, en estas porcelanas la alúmina incorporada a las pastas queda inalterada; las reacciones de formación del producto tienen lugar en el conjunto de los componentes arcilloso y feldespático. El compuesto mayoritario formado es la mullita, la cual, junto con la alúmina y la fase vítrea constituyen la casi totalidad de la porcelana. El avance de las reacciones de formación de ésta, deducida de la comparación entre los valores reales de la fase de nueva formación, la mullita, y los teóricos, según el correspondiente diagrama de fases, es máximo para la porcelana A y mínimo para la C.

En el margen en que nos movemos no aparece relación entre la proporción de mullita formada y la r.m. a la flexión en la porcelana. En cambio, sí se observa que esta propiedad posee valor máximo en la porcelana B, con porosidad interna mínima y una microestructura más homogénea y más compacta. El valor de r.m. de la porcelana es, por otra parte, claramente superior a los hallados en la literatura sobre el tema en materiales similares.

Se piensa que la microestructura y, como consecuencia, las propiedades de la porcelana se ven seriamente afectadas

por las características geométricas de los cristales que forman el componente plástico de las pastas, destacando entre ellas el tamaño de los cristales individuales. Creemos que la S.E. de esas materias primas sólo influye como expresión del citado tamaño cristalino. Si las diferencias en esta -- propiedad están provocadas por otros factores, su influencia no está nada clara.

En razón de esta conclusión se considera la posibilidad de realizar nuevos ensayos sobre caolines, en colaboración con la industria cerámica española. Sería interesante lograr definir nuevos parámetros valorativos de nuestras materias primas en concordancia con las técnicas de acondicionamiento de las mismas.

Finalmente, el carácter aislante de las porcelanas que se han estudiado, es muy apropiado para el uso al que son -- destinadas.

4.2.2. Producto obtenido a partir de las pastas que contienen mezclas de caolines y arcillas, como componente plástico.

Las pastas consideradas en este apartado son las que -- responden a las siguientes denominaciones: A-1, A-2, A-3, -- A-4 y A-5, cuando el caolín que interviene es la muestra I; B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5, si el caolín que entra a formar -- parte de la pasta es el II; C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5, cuando el caolín es el III. Como ya se ha repetido el componente plástico constituye en todos los casos el 35 % de las --

pastas. De unas a otras de cada serie, varía la arcilla empleada (ver Tabla II). La razón de la variación de la relación caolín/arcilla utilizada en cada caso, ya ha sido expresada en la Pág. 77.

4.2.2.1. Pastas en cuya composición intervienen mezclas de caolín I con las distintas arcillas.

Según acaba de decirse, sus denominaciones son las de A-1, A-2, A-3, A-4 y A-5, siendo sus composiciones las que aparecen en la Tabla II. Las temperaturas de cocción de estas porcelanas, a las cuales su capacidad de absorción de agua era de 0,0.... y su resistencia mecánica máxima, según se ha indicado en la página 77, se pueden ver en la Tabla XVIII.

4.2.2.1.1. Resultados

Junto a los resultados obtenidos en la serie A-1 ... A-5 se anotan los conseguidos en la composición sin arcilla, la A, para que sirvan de término de comparación.

Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en las muestras de que ahora se trata son los que aparecen en la Fig. 27. En la Tabla XIX, por otra parte, se recogen los resultados del análisis mineralógico cuantitativo, realizado también por rayos X.

Según los resultados de este método, las porcelanas de la serie A-1 ... A-5 se hallan formadas por alúmina y mullita y, además, pequeñas cantidades de fases de sílice: cuarzo en el caso de las porcelanas A-2 y A-5 y cristobalita en

143

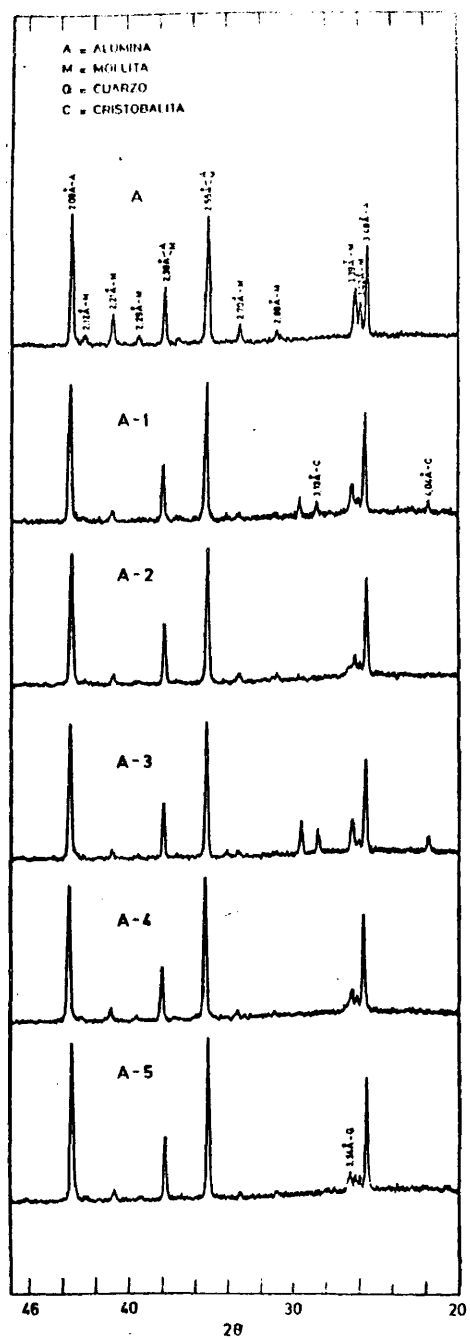


Fig.27.-Diagramas de rayos X de las porcelanas de la serie A.

Tabla XVII

Propiedades en crudo de las porcelanas de la serie A.

Porcelana	Contracción secado (%)	r. m. flexión (Kp/cm ²)
A	4,0	4,2
A-1	4,8	5,5
A-2	4,2	4,6
A-3	4,0	4,5
A-4	4,6	4,5
A-5	4,0	5,0

Tabla XVIII

Propiedades en cocido de las porcelanas de la serie A.

Porcelana	Temperatura cocción (°C)	Contracción cocción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad interna (vol %)	Intervalo radio poro (μm)	α ₂₀₋₆₀₀ ^{xico} (cm/cm/°C)	r. m. flexión (Kp/cm ²)	Conductividad eléctrica, (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	T _e (°C)
A	1.400	15,7	2,93	4,0	0,5-6,5	6,4	1.930	3,0 x 10 ⁻¹⁴	814
A-1	1.300	16,3	2,91	4,6	0,5-5,5	6,2	2.490	2,8 x 10 ⁻¹⁴	707
A-2	1.250	17,0	2,86	4,4	1,3-12,6	6,4	2.270	6,0 x 10 ⁻¹³	---
A-3	1.250	17,9	2,84	8,0	1,0-18,6	5,5	2.500	2,5 x 10 ⁻¹⁴	---
A-4	1.250	17,2	2,87	2,5	1,0-10,7	6,0	2.190	5,5 x 10 ⁻¹³	---
A-5	1.200	16,0	2,88	2,7	0,4-2,1	6,5	2.565	6,1 x 10 ⁻¹³	673

Tabla XIX

Composición mineralógica de las porcelanas de la serie A.

Porcelana Composición (%)	A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
α -Alúmina	42	42	40	40	42	42
Mullita	20	15	10	15	10	10
Cuarzo	--	--	Ind.	--	--	Ind.
Cristobalita	--	Ind.	--	Ind.	--	--
Fase vítrea	38	43	50	45	48	48

el caso de las porcelanas A-1 y A-3. Según los resultados - del análisis cuantitativo, todas ellas poseen menos mullita y más fase vítrea que la porcelana de referencia, la A. Entre las que contienen arcilla, la de composición más próxima a ésta resulta ser la A-1.

En la Fig. 28 se recogen algunas de las fotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en estas porcelanas; en ellas pueden observarse aspectos de su porosidad interna. Los valores de esta característica, en tanto por ciento, -- son los que aparecen en la Tabla XVIII. Su distribución que da reflejada en los histogramas de la Fig. 29. Puede verse que la mínima porosidad corresponde a las porcelanas A-4 y A-5, con un 2,5 % de volumen ocupado por los poros, respectivamente; entre las restantes, la A-3 posee un valor particularmente elevado, 8 %.

En las Figs. 30 y 31 aparecen algunas de las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y de - barrido en las porcelanas que aquí se han estudiado. Tanto en las de transmisión como en las de barrido, se observan - en todos los casos, junto a los cristales relativamente --- grandes y más o menos equidimensionales de alúmina, pequeños cristales mullíticos, con frecuencia aciculares.

Los resultados conseguidos mediante las determinaciones tecnológicas de los productos en crudo y en cocido son los que aparecen en las Tablas XVII y XVIII respectivamente. En la primera se observa que la contracción por secado es igual

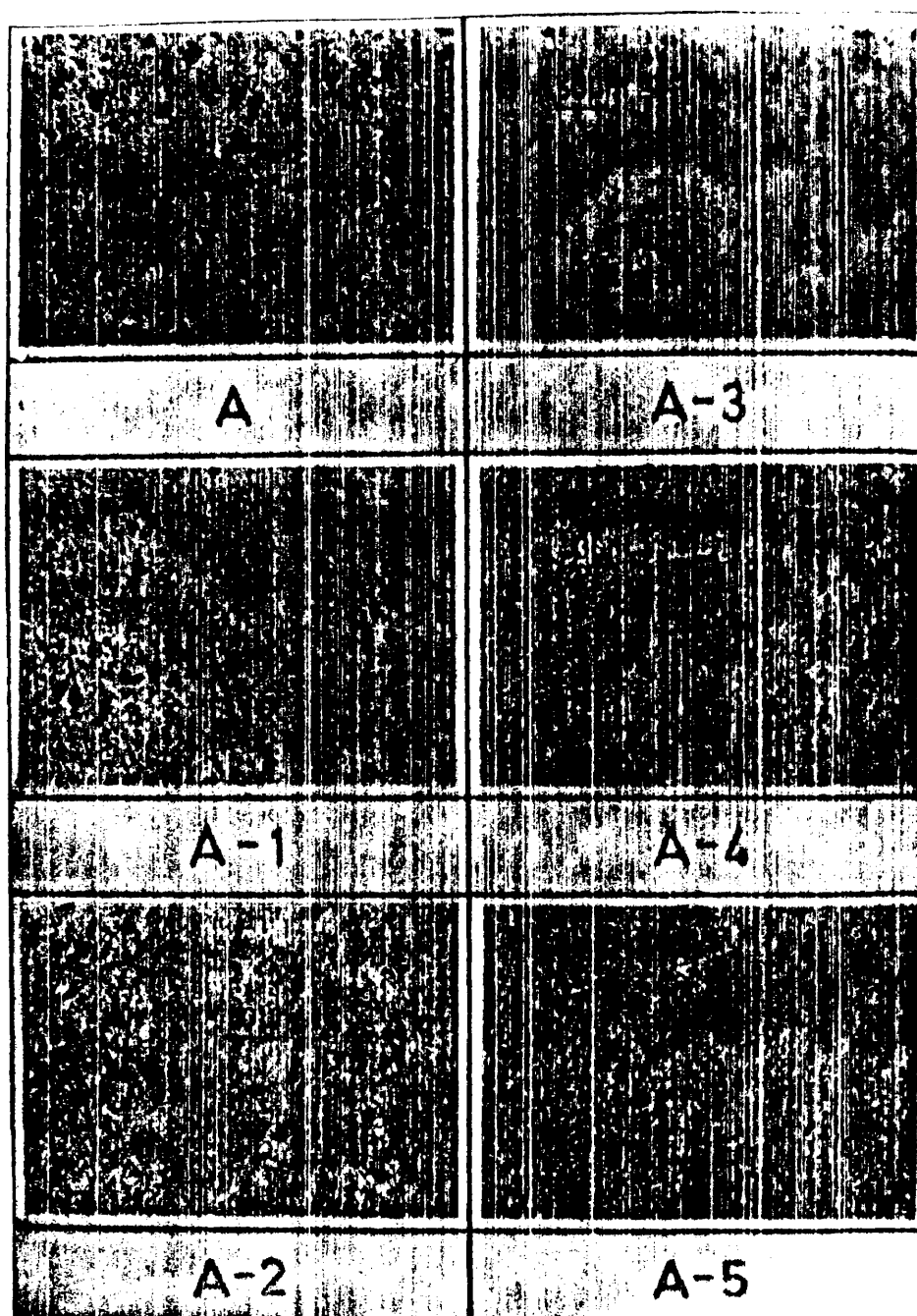


Fig. 28.—Microfotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en las porcelanas de la serie A.

113

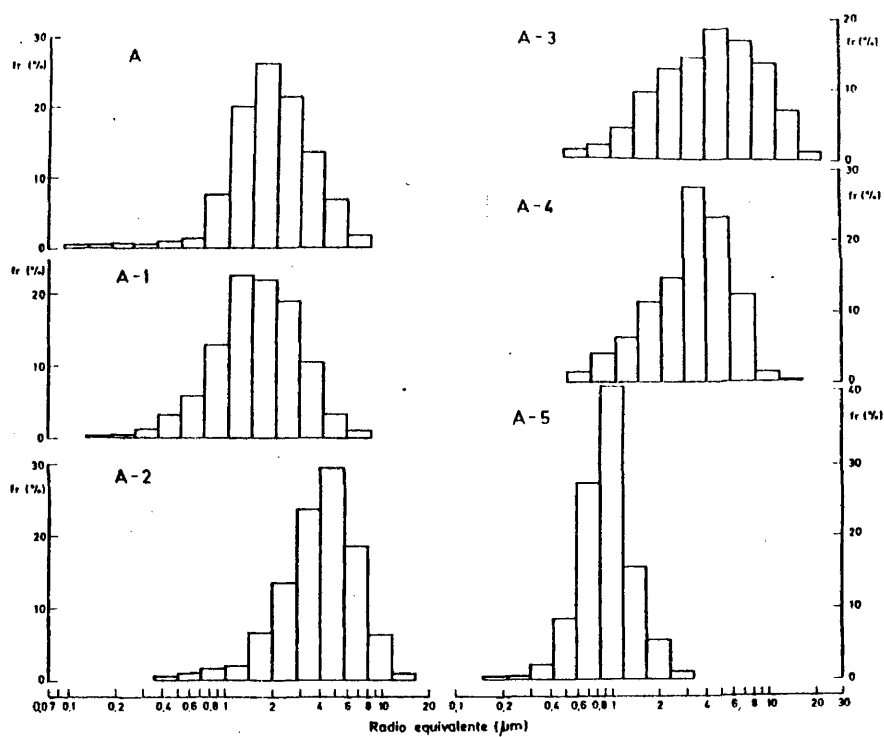


Fig.29.-Histogramas del radio de pgro en las porcelanas de la serie A.

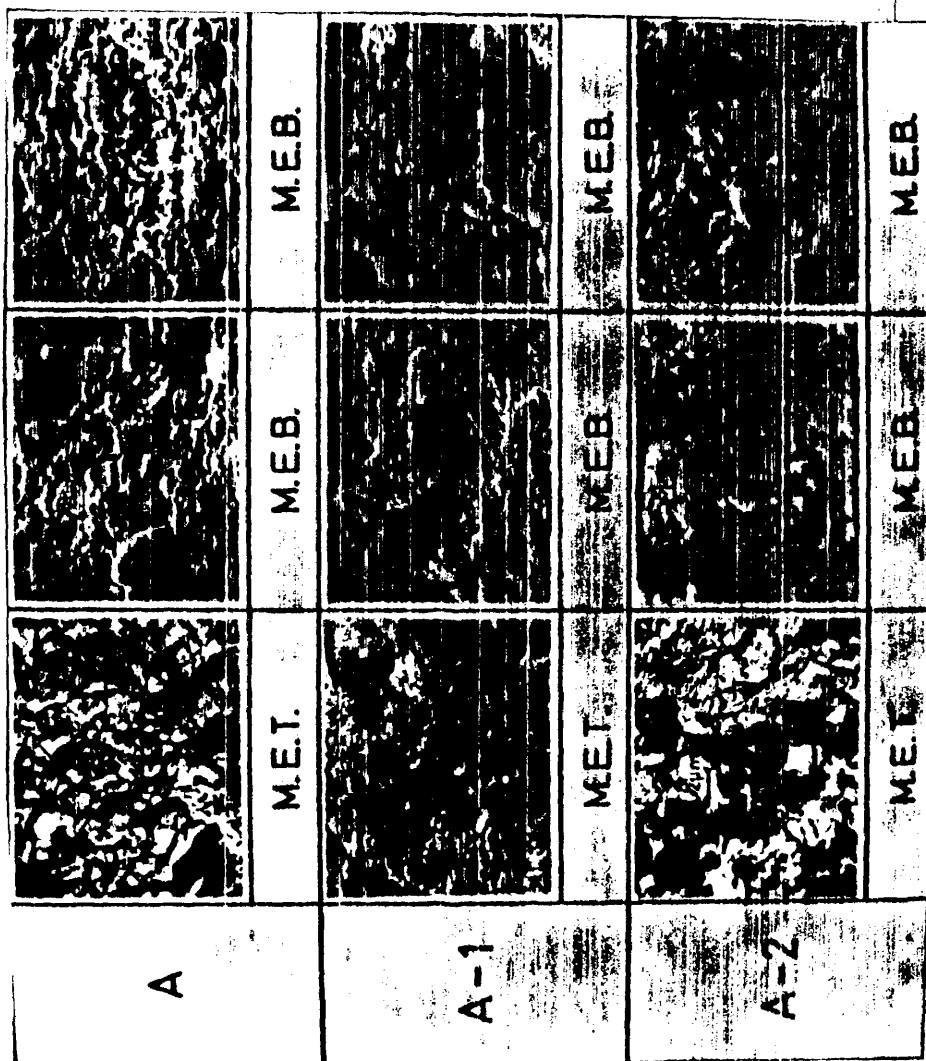


Fig. 30.-Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas A, A-1 y A-2.










A-3			
	M.E.T.	M.E.B.	M.E.B.
A-4			
	M.E.T.	M.E.T.	M.E.T.
A-5			
	M.E.T.	M.E.T.	M.E.T.

Fig. 31.-Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas A-3, A-4 y A-5.

a la de la pasta A, en las A-3 y A-5; en todas las demás -- los valores obtenidos son superiores al de la pasta utilizada como término de comparación; la r.m. a la flexión en crudo es en todos los casos mayor y oscila entre $4,5 \text{ Kp/cm}^2$ en las muestras A-3 y A-4, y 5,5 en la A-1.

En cuanto a la contracción por cocción, en la Tabla --- XVIII puede verse que, en todos los casos, es discretamente superior que en la porcelana A; en ésta alcanza un valor de 15,7 % y en las demás oscila entre un 16,0 y un 17,9 %.

Por su parte, los valores de densidad aparente son algo menores que en la porcelana A; varían entre 2,84 y 2,91 --- g/cm^3 .

Los coeficientes medios de dilatación térmica son los -- que corresponden a su composición, siendo muy próximos al -- de la porcelana A: $6,4 \times 10^{-6}$, encontrándose los valores obtenidos dentro del margen de exigencias (Pág. 6). En todos los casos la relación dilatación/temperatura es lineal como puede verse en la Fig. 32.

La r.m. a la flexión en cocido es en todos los casos -- muy alta, siempre por encima de la mostrada por la porcelana A (1.930 Kp/cm^2). Los valores en que las demás la superan son los siguientes: 560 Kp/cm^2 la porcelana A-1, 340 la A-2, 570 la A-3, 260 la A-4 y 635 la A-5.

En cuanto a su conductividad eléctrica es, en general, algo mayor que la mostrada por la porcelana A ($3,0 \times 10^{-14} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$), pero siempre aceptablemente baja.

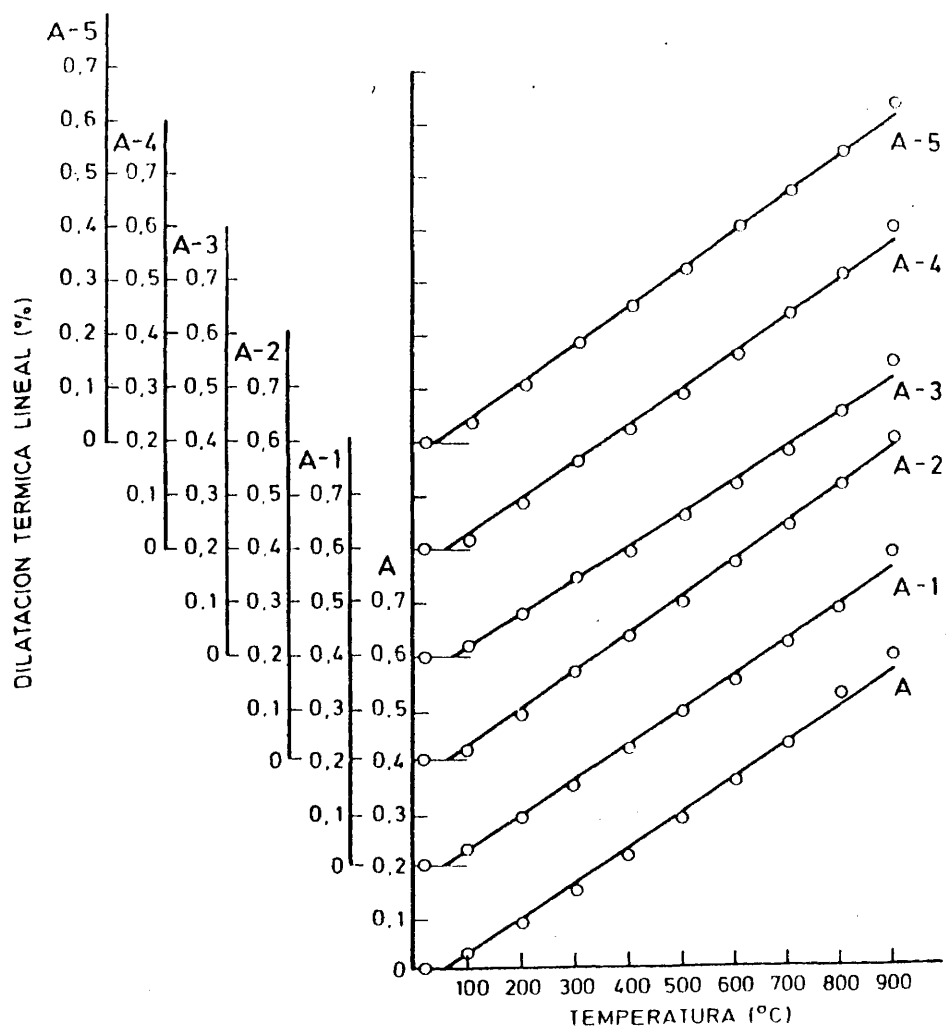


Fig.32.-Relación % dilatación/temperatura en las porcelanas de la serie A.

La temperatura T_c , que sólo se ha determinado en las porcelanas A-1 y A-5, además de en la A, según ya se ha indicado anteriormente, presenta valores altos, aunque inferiores al de la porcelana A.

4.2.2.1.2. Discusión

La observación de los resultados obtenidos en el análisis mineralógico cuantitativo por difracción de rayos X (Tabla XIX) pone en evidencia, en primer término, la no intervención de la alúmina en las reacciones que dan lugar a estas porcelanas. La matriz de las porcelanas constituidas, por los componentes arcilloso y feldespático, tienen la composición química completa que aparece en la Tabla XX. Su composición reducida a los óxidos fundamentales SiO_2 , Al_2O_3 y K_2O es la que se recoge en la Tabla XXI.

Considerando que la alúmina en las porcelanas es la que se incorporó en las pastas y llevando los valores de la Tabla XXI al correspondiente diagrama de fases, se calcula la composición mineralógica que se alcanzaría en el equilibrio. Los resultados del cálculo pueden verse en la Tabla XXII. Comparando éstos con los datos de la Tabla XIX se comprueba que el avance de las reacciones es máximo, entre las composiciones con arcilla, en la A-1. En todas las demás es sensiblemente menor. Lo mismo que en las porcelanas A, B y C, en éstas se observa una cierta relación entre la temperatura de cocción y el mencionado avance de reacciones. Así, en la A-1, cocida a la máxima temperatura, es en la que el gra

150

Tabla XXII

Composición mineralógica en el equilibrio de las porcelanas de la serie A.

Porcelana Composición (%)	A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
α -Alúmina	40	40	40	40	40	40
Mullita	20	17	17	20	18	18
Fase vítrea	40	43	43	40	42	42

Tabla XX

Composición química de la matriz de las porcelanas de la serie A (fracción componente plástico + feldespato).

Porcelana	A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
SiO ₂	56,98	59,90	59,75	57,85	59,28	59,67
Al ₂ O ₃	34,67	30,57	30,50	32,25	31,38	31,23
Fe ₂ O ₃	0,80	1,08	0,77	0,87	1,00	0,92
TiO ₂	0,08	0,32	0,43	0,42	0,23	0,22
CaO	0,40	0,63	0,35	0,34	0,42	0,38
MgO	0,25	0,22	0,25	0,35	0,30	0,33
Na ₂ O	1,15	1,15	1,24	1,32	1,17	1,10
K ₂ O	5,67	6,13	6,73	6,60	6,22	6,15

Tabla XXI

Composición química reducida a los óxidos fundamentales SiO₂, Al₂O₃, K₂O, de la matriz de las porcelanas de la serie A.

Porcelana	A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
SiO ₂	56,98	59,90	59,75	57,85	59,28	59,67
Al ₂ O ₃	35,55	31,69	31,70	33,47	32,41	32,25
K ₂ O	7,47	8,41	8,55	8,68	8,31	8,08

do de avance es mayor.

Observando ahora los resultados obtenidos en las determinaciones tecnológicas en crudo, puede verse que, en cuanto a la contracción por secado, es ésta mínima en la composición A-3 cuyo valor, 4,0 %, es igual al mostrado por la porcelana A. En todas las demás el valor de la contracción es ligeramente superior. Estos resultados en su conjunto, son lógicos.

Los valores de resistencia mecánica a la flexión en crudo son, como cabría esperar, siempre mayores que en el producto A. Por otra parte, no existe relación de esta propiedad con la plasticidad del componente arcilloso de las pastas, como ocurría en las que poseen sólo caolín, las A, B y C. El no apreciarse aquí esa relación puede deberse al estrecho margen de composiciones en que nos movemos. Observadas, por otro lado, las curvas granulométricas de las distintas arcillas, lo que sí se aprecia es que a granulometría más fina, concretamente a mayor proporción de fracción menor de dos μ m, se hace mayor la r.m. en crudo del producto en cuya composición la arcilla interviene.

Los valores de contracción por cocción son, como podía esperarse, algo superiores en las composiciones con arcilla que en la composición A. Estos son, por otra parte, perfectamente admisibles para este tipo de materiales.

Pasamos ahora a comentar los resultados de las determinaciones físicas y tecnológicas en los productos acabados.

En cuanto a los valores hallados para la porosidad interna, ocurre que el volumen ocupado por los poros es, respecto a la porcelana A, mucho mayor en la A-3, ligeramente superior en las A-1 y A-2 y claramente menor en las A-4 y A-5. El tamaño de los poros es, a juzgar por los histogramas de la Fig. 29, máximo en la porcelana A-3 y mínimo en la A-5.

Los valores de densidad aparente guardan relación con las correspondientes composiciones mineralógicas: La menor proporción de fases cristalinas en las porcelanas A-1 ... A-5 respecto a la A hace que su densidad, en todos los casos, sea menor. De entre ellas corresponde la menor densidad a la A-3 que es en la que el valor de porosidad es claramente superior.

Según se ha repetido, la resistencia mecánica a la flexión es la propiedad más importante en este tipo de materiales, las modificaciones que aquí se introducen en el componente plástico de sus pastas responde de hecho, a un intento de mejorar dicha propiedad disminuyendo costos en materias primas.

Según nuestros resultados, parece claro que la sustitución en una pasta del caolín por las arcillas ilíticas aquí ensayadas, conduce a porcelanas con valores claramente superiores de r.m., materiales que han sido cocidos a temperaturas entre 100 y 200°C menos.

Algunos autores como Koch (27), según se dijo ya en la

introducción del trabajo, encuentran resultados que son sólo parcialmente comparables a los nuestros. En efecto, Koch afirma que el aumento de S.E. del componente plástico a que conduce la adición de arcillas ilíticas, es el responsable del aumento de r.m. del producto cocido. Según esto, deberá ocurrir que dos arcillas de composición próxima y S.E. bien distinta dejarán ver la relación S.E./r.m.

En la discusión de nuestros resultados con caolines ya expusimos la no confirmación de esa conclusión. Ahora tenemos que repetirlo. Es cierto que, cuando a un caolín cerámico, como es el de Puente deume (ó I), se añade cualquiera de las arcillas aquí ensayadas, la r.m. de la porcelana mejora, pero también es cierto que el aumento de esa propiedad no guarda relación con la S.E. de la arcilla añadida, como no la guarda tampoco con su composición química (en el estrecho margen en el que nos movemos) ni con su plasticidad. Cuando se habló sólo de caolines se dijo que, más que su S.E. parecían influir las características geométricas de sus cristales, especialmente su tamaño. Estas características son mucho más difíciles de medir con un cierto grado de garantía en arcillas por su propia naturaleza. Ello es la causa de que, al menos no nos refiramos al citado tamaño de cristal individual mas que como una apreciación hecha en el estudio directo en el microscopio electrónico de las distintas arcillas.

Lo mismo que ocurría en la r.m. en crudo, aquí parece -

existir una relación entre acción positiva de la arcilla sobre r.m. en cocido y la riqueza de ésta en fracciones de -- diámetro equivalente pequeño, concretamente en los casos -- que aquí se consideran, de los diámetros por debajo de 6 micras. De acuerdo con esto, se observa que cuando las arcillas añadidas son las que poseen proporciones mayores de aquellas fracciones (las de Alhama, S.Telmo y Codosera)(Fig. 19) los aumentos de r.m. son máximos, de alrededor de 600 Kp/cm^2 . Del mismo modo, cuando la arcilla añadida es la de Cabo Vidio, con la menor proporción de fracción inferior a 6 micras, el aumento de la r.m. es mínimo, de sólo 260 Kp/cm^2 .

Continuando la observación de resultados, puede verse -- que la mejora de r.m. de estas porcelanas, por adición a -- las pastas de arcilla íltica, no guarda relación con la variación en el progreso de las reacciones ni con la proporción de mullita formada. La no relación entre aquella propiedad y la cantidad de mullita es un hecho ya comprobado -- por otros autores. Así, puede observarse que, en el estrecho margen de composiciones en que nos movemos, la apoyatura que prestan las consideraciones realizadas tomando como base el diagrama de fases, es pequeña.

Tampoco la variación de la porosidad interna guarda relación con la r.m. de las porcelanas. Este extremo está de acuerdo con las ideas de Schwiete y Zagar (58), según los -- cuales, cuando la porosidad interna de las porcelanas se en

cuentra dentro del intervalo 2-12 %, no se pueden sacar conclusiones acerca de su influencia sobre la r.m. de aquélla.

Puede advertirse, en cambio, una relación entre r.m. y características de microestructura de estas porcelanas. La observación de muchos campos, realizada por microscopía electrónica de transmisión y de barrido (algunos aparecen en las microfotografías de las Figs. 30 y 31) indica una mejor distribución de las fases cristalinas en la vítrea en las porcelanas A-1 ... A-5 que en la porcelana A; en aquéllas - se aprecia, además, una mayor preferencia de los cristales de mullita para situarse en torno a cristales de alúmina. - Las microestructuras, en su conjunto, aparecen como más compactas.

Pensamos que una menor viscosidad en la fase vítrea, por un aumento discreto de los iones alcalinos en las composiciones de partida debe favorecer una distribución de las fases cristalinas en la vítrea tal que, estorbando la propagación de las grietas, aumente la r.m. del material.

El hecho de que una arcilla ilítica con granulometría - fina propicie la r.m. de la porcelana más que una arcilla - más gruesa parece natural puesto que la mayor finura es la que mejora la relación entre partículas en crudo y durante la cocción, lo que conducirá finalmente a microestructuras más apropiadas. Nos encontramos frente a un hecho similar - al que ocurre cuando se incorporan a las pastas caolines -- "deslaminados" que conducen a aumentos importantes de r.m.

en los productos finales.

En el caso de las arcillas ílticas aparece como de sumo interés según todo lo dicho, la búsqueda de materiales - de cocción clara (no haría falta blanca porque la proporción en que se añaden es pequeña) con granulometría fina ya en su estado natural. En este tipo de materiales se sabe que siempre hay que intentar evitar cualquier proceso que encarezca la materia prima.

Como en el grupo anterior de porcelanas, la conductividad eléctrica de las de esta serie, se encuentra dentro del margen de exigencias requeridas a este tipo de materiales - y desplazada hacia los menores valores (Pág. 7). Los resultados obtenidos se corresponden con el contenido en alcalinos de los correspondientes componentes arcillosos, de modo que a menor contenido en aquellos compuestos, mayor es la conductividad del material.

La T_e se ha determinado únicamente en las porcelanas -- A-1 y A-5; los valores obtenidos son altos, superiores a -- los exigidos y siempre inferiores al de la porcelana A. Cabe esperar en las restantes porcelanas, un valor de T_e inferior de acuerdo a la proporción de óxidos alcalinos de sus respectivos componentes arcillosos.

4.2.2.1.3. Resumen de la discusión.

Entre estas porcelanas, sólo en el caso de la A-1 el avance de las reacciones iguala al que ocurre en la formación de la porcelana A. En las demás se aleja sensiblemente.

Igual que ocurre en las porcelanas con sólo caolín, en éstas, la alúmina queda inalterada; la alúmina junto a la mullita formada a partir de la matriz, constituyen las fases cristalinas casi únicas de estas porcelanas.

La r.m. a la flexión en crudo es, como cabía esperar, -- siempre mayor en las porcelanas A-1 ... A-5 que en la A. La variación es paralela a la proporción de fracción menor de 2 micras en las distintas arcillas.

La porosidad interna de las porcelanas A-4 y A-5 es menor que la de la porcelana de referencia, la A, mientras -- que la de las restantes es mayor, siendo la de la A-3 la -- más alta (8,3 %).

En cuanto a la r.m. a la flexión en cocido, el aumento logrado es siempre apreciable y, en algunos casos, importante. Nuestros resultados en este punto no coinciden totalmente con los obtenidos por otros autores. Así, no observamos que, como Koch dice, un aumento de S.E. de la arcilla conduzca a un aumento de r.m. del producto final.

Por otra parte, tampoco se observa relación entre r.m. y avance de las reacciones de formación de la porcelana; -- tampoco aparece relación entre aquella propiedad y la porosidad interna de las piezas. Recordemos que nos movemos en márgenes estrechos de composición.

Se advierte, en cambio, relación entre r.m. de la porcelana y características microestructurales de la misma, como puede ser la distribución de los cristales de alúmina y de

mullita en la fase vítrea. Se advierte, asimismo, una relación entre propiedades tecnológicas de la porcelana y características de la arcilla que entra a formar parte de la composición correspondiente, características tales como el tamaño de cristal individual y el tamaño de grano, expresado por su diámetro equivalente. Esto último nos lleva a opinar que no es la S.E. de la arcilla sino, concretamente, las características a que acabamos de aludir (que, evidentemente, son parte de la S.E. del material, pero no toda) las que mejoran las relaciones interpartícula en las pastas, en el producto crudo y durante las reacciones que dan lugar a la formación de la porcelana; al final, su acción parece traducirse en una mejor microestructura de la porcelana por distribución más apropiada de las fases que la componen. A ello, por otra parte, debe contribuir la aportación moderada de iones alcalinos por parte de las arcillas ílíticas.

Si ésto se confirma, aparece como importante la búsqueda en España de arcillas de cocción clara con tamaño individual de partícula pequeño (a nivel de microscopía electrónica) y/o granulometría fina.

La conductividad de las porcelanas de este serie es muy baja. Las variaciones que se observan entre ellas se pueden explicar por el diferente contenido en óxidos alcalinos de sus respectivos componentes arcillosos.

4.2.2.2. Pastas en cuya composición intervienen mezclas de caolín II con las distintas arcillas.

Estas pastas, según se dijo, son las que responden a las denominaciones B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5. Su componente plástico está formado por mezclas de caolín de Alhama (caolín - II) y arcillas de Alhama, de Mérida, de San Telmo, de Cabo Vidio y de Codosera, respectivamente. Sus composiciones aparecen en la Tabla II y sus temperaturas de cocción en la Tabla XXIII.

4.2.2.2.1. Resultados.

Como se hizo en la serie anterior, junto a los resultados obtenidos en las composiciones con caolín y las distintas arcillas se anotan los que se obtienen en la composición con sólo caolín, es decir, en la B.

Los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos son los que pueden verse en la Fig. 33. En ellos aparecen con claridad las líneas de las fases mayoritarias de estas porcelanas: las de α -alúmina y las de mullita; -- pueden verse además algunas de pequeña intensidad pertenecientes al cuarzo. Por otra parte, los resultados del análisis cuantitativo, llevado a cabo por este mismo método, aparecen en la Tabla XXV.

En la Fig. 34 pueden verse algunas de las fotografías -- obtenidas por microscopía de luz reflejada en las porcelanas de la serie que ahora se estudia; en ellas se observan aspectos de su porosidad interna. Los valores de esta carac

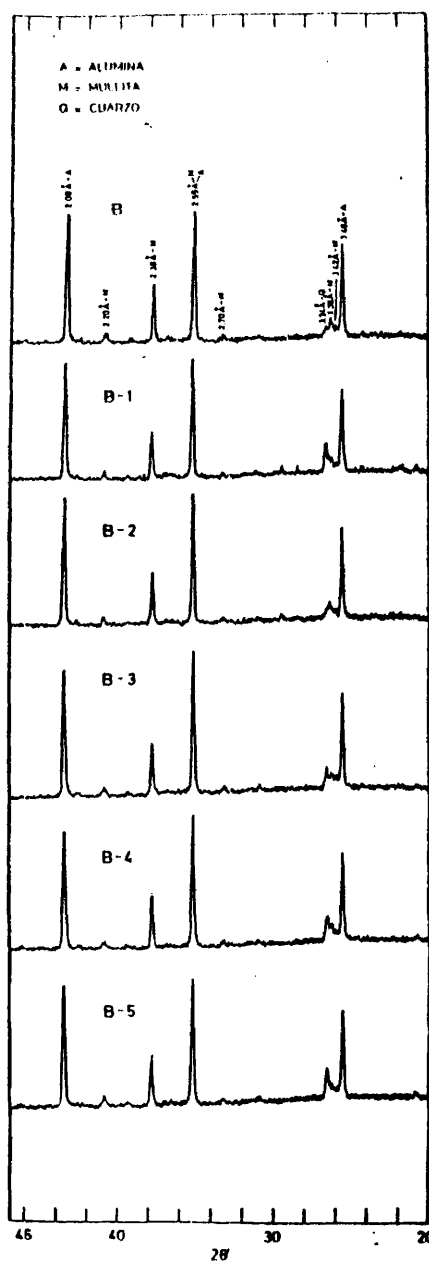


Fig.33.-Diagramas de difracción de rayos X de las porcelanas de la serie B.

Tabla XXIII

Propiedades en crudo de las porcelanas de la serie B.

Porcelana	Contracción secado (%)	r. m. flexión (Kp/cm ²)
B	5,5	6,3
B-1	5,8	6,5
B-2	5,4	6,0
B-3	5,2	5,8
B-4	4,5	5,5
B-5	5,5	5,5

Tabla XXIV

Propiedades en cocido de las porcelanas de la serie B.

Porcelana	Temperatura cocción (°C)	Contracción cocción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad interna (vol %)	α 20-600x10 ⁶ (cm/cm/°C)	r. m. flexión (Kg/cm ²)	Conductividad eléctrica (ohm ⁻¹ x cm ⁻¹)	ϵ_e (°C)
B	1.250	17,0	2,90	1,5	6,5	2.005	$7,5 \times 10^{-13}$	636
B-1	1.200	16,5	2,86	4,2	6,6	2.090	$4,5 \times 10^{-13}$	536
B-2	1.250	16,8	2,90	2,8	6,6	2.060	$4,9 \times 10^{-13}$	---
B-3	1.200	16,0	2,85	14,1	6,6	1.795	$4,2 \times 10^{-13}$	---
B-4	1.200	16,5	2,86	8,6	6,6	2.030	$3,9 \times 10^{-13}$	---
B-5	1.200	16,0	2,87	11,6	6,6	2.070	$4,0 \times 10^{-13}$	539

Tabla XXV

Composición mineralógica de las porcelanas de la serie B.

Composición (%)	Porcelana					
	B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
α -Alúmina	41	41	42	41	41	41
Mullita	11	7	8	7	7	7
Cuarzo	Ind	Ind	--	Ind	Ind	Ind
Fase vítrea	48	52	50	52	52	52

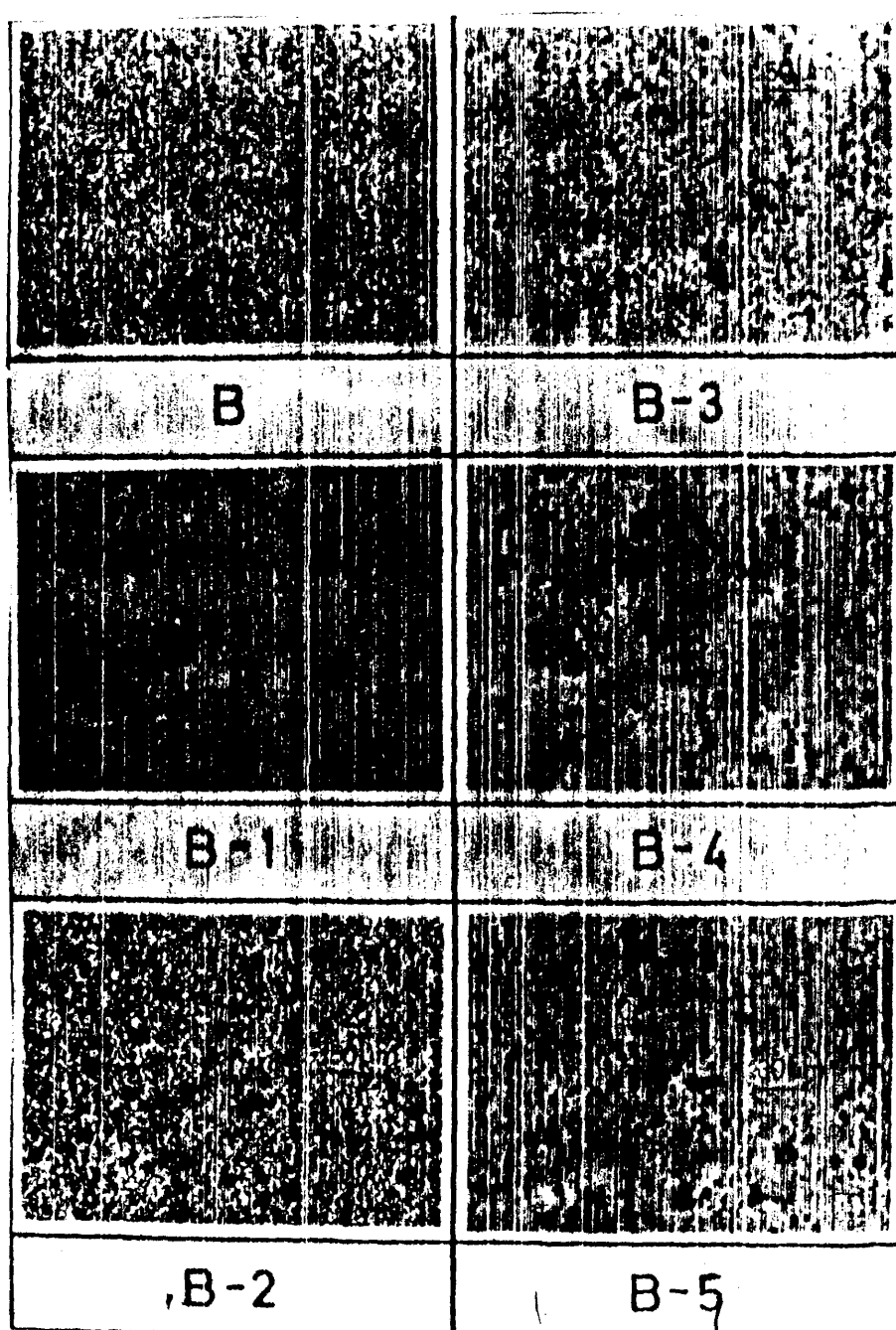


Fig. 34.-Microfotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en las porcelanas de la serie B.

terística, en tanto por ciento, son los que aparecen en la Tabla XXIV. Puede apreciarse que la diferencia de porosidad cerrada en las porcelanas B-1 ... B-5, respecto a la muestra por la B es en todos los casos notable, especialmente en la muestra B-3 en la que alcanza un valor del 14,1 %.

En las Figs. 35 y 36 pueden verse algunas de las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y de barrido en estas porcelanas. Se aprecia siempre la existencia de pequeños cristales equidimensionales de mullita - primaria, aciculares de mullita secundaria y abundantes cristales, relativamente grandes, de alúmina.

En cuanto a los resultados obtenidos en las determinaciones tecnológicas de los productos en crudo y en cocido, las más importantes son las que aparecen en la Tabla XXIII y -- XXIV, respectivamente.

Se ve que los valores de contracción por secado no son siempre mayores en las porcelanas B-1 ... B-5 que en la B, siendo, por otra parte, muy próximos al de ésta. En todo caso, se aprecia que el valor correspondiente es máximo cuando la arcilla mezclada es la de Alhama (composición B-1) y mínimo cuando la arcilla es la de Cabo Vidio (composición B-4). Los valores de r.m. a la flexión en crudo son muy próximos también, correspondiendo el mayor valor a la porcelana B-1.

En cuanto a la contracción por cocción, su valor es muy parecido para las porcelanas B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5 y ---

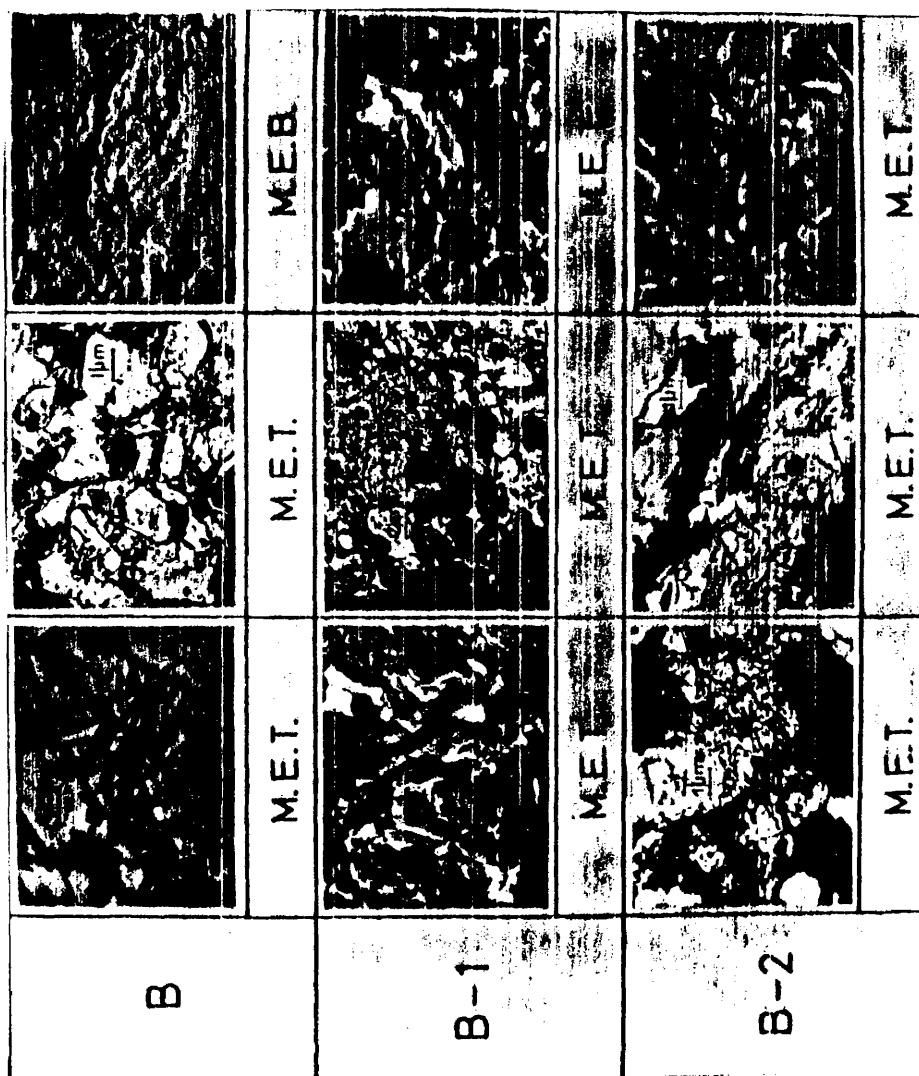


Fig. 35.-Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas B, B-1 y B-2.

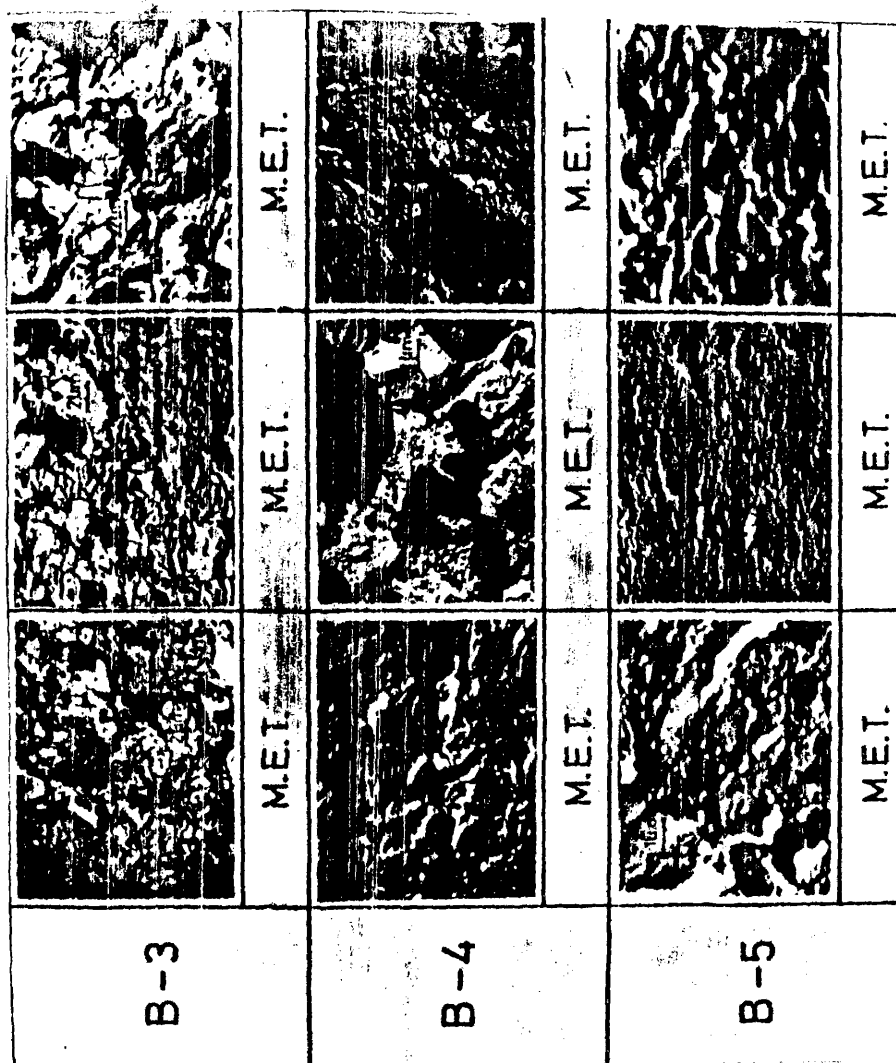


Fig. 36.-Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas B-3, B-4 y B-5.

siempre algo inferior al de la porcelana B.

La densidad aparente del producto cocido es muy próxima en todas las porcelanas de la serie; igual ocurre con los coeficientes de dilatación, siendo su valor algo más bajo para las porcelanas en cuyas composiciones intervienen las arcillas ílticas. Los coeficientes obtenidos satisfacen las exigencias requeridas a este tipo de materiales (ver Pág. 6). Como en los casos anteriores la relación dilatación/temperatura es lineal.

La r.m. a la flexión en cocido de estos materiales ha sufrido, por efecto de la adición de las arcillas, modificaciones pequeñas, siempre con valores inferiores a los 100 Kp/cm², siendo en su caso, en el de la porcelana B-3 (con arcilla de San Telmo), la variación de signo negativo, respecto a la B.

En cuanto a la conductividad eléctrica es muy próxima pero siempre es mayor en las porcelanas B-1 ... B-5 que en la B.

Los valores de la temperatura T_e , determinada únicamente en las porcelanas B-1 y B-5 son respectivamente igual e inferior al de la porcelana B.

4.2.2.2.2. Discusión

Lo mismo que se ha dicho al considerar los resultados obtenidos en las series anteriores, en ésta, el análisis mineralógico cuantitativo por difracción de rayos X (Tabla XXV) deja ver, en primer lugar, la no intervención de la a-

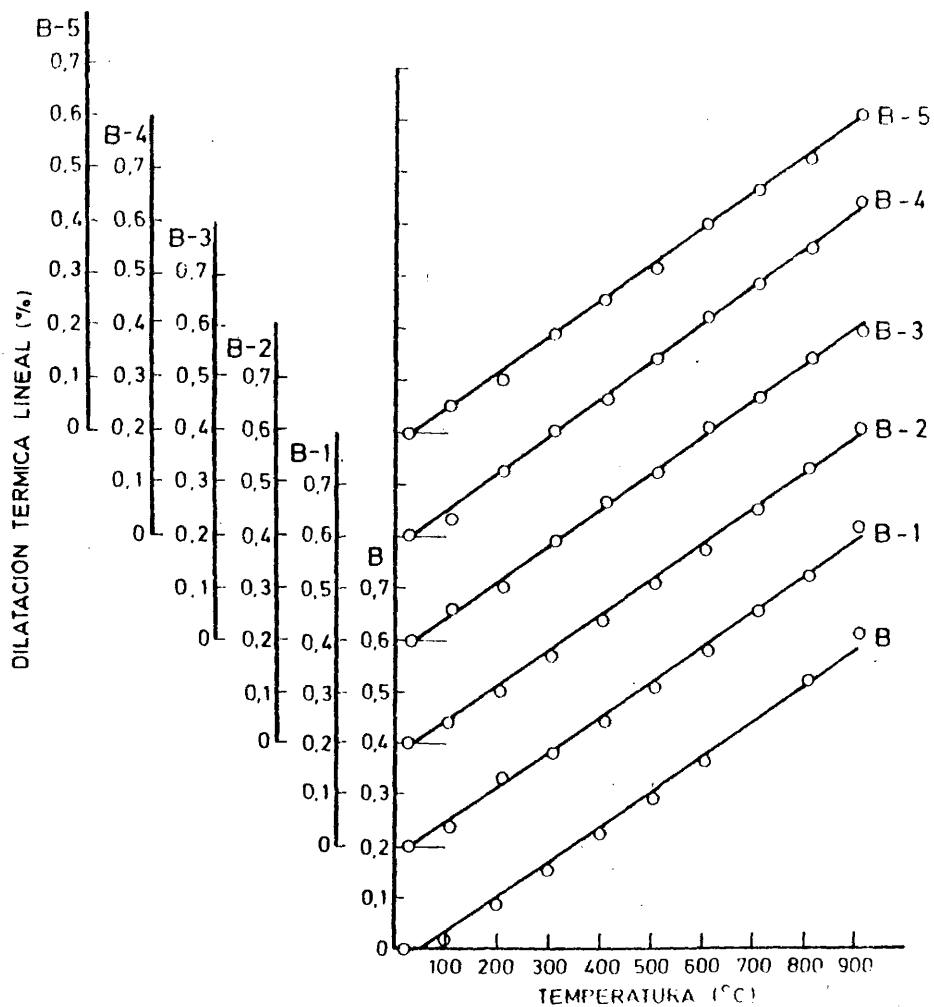


Fig.37.-Relación % dilatación/temperatura en las porcelanas de la serie B.

lúmina en las reacciones que dan lugar a la formación de estas porcelanas. Asimismo puede verse que, de acuerdo con el correspondiente diagrama de fases, la fase mayoritaria de nueva formación es la mullita. Esta, junto a la alúmina y la fase vítrea, constituyen la casi totalidad de la porcelana.

La matriz formada, de acuerdo con lo dicho, por los componentes arcilloso y feldespático, tiene la composición química completa que aparece en la Tabla XXVI y la reducida a los óxidos fundamentales SiO_2 , Al_2O_3 y K_2O , que aparece en la Tabla XXVII.

Considerando que la alúmina en la porcelana es la que se incorporó en las pastas y llevando los valores de la Tabla XXVII al correspondiente diagrama de fases, se calcula la composición mineralógica que se alcanzaría en el equilibrio. Los resultados del cálculo pueden verse en la Tabla XXVIII.

Comparando esta Tabla con la XXV se comprueba que el avance de las reacciones en las porcelanas B-1 ... B-5 es claramente inferior que el de las reacciones de formación de la que aquí sirve de referencia, la porcelana B.

En estos casos las temperaturas de cocción apenas varían, por tanto las diferencias entre ellas no justifican las diferencias habidas en el avance de reacciones. En cuanto a la contracción por secado y r.m. en crudo, creemos que la no existencia de una variación clara se debe a los altos va

Tabla XXVI

Composición química de la matriz de las porcelanas de la serie B (fracción componente plástico + feldespato).

Porcelana	B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
SiO ₂	61,30	62,38	62,22	60,57	62,37	62,78
Al ₂ O ₃	28,63	27,08	27,05	28,45	27,03	26,90
Fe ₂ O ₃	0,79	1,07	0,75	0,85	0,98	0,90
TiO ₂	0,18	0,37	0,48	0,47	0,37	0,28
CaO	1,52	1,28	0,98	1,04	1,22	1,17
MgO	0,18	0,18	0,22	0,32	0,23	0,28
Na ₂ O	1,42	1,32	1,40	1,48	1,35	1,31
K ₂ O	5,98	6,32	6,90	6,82	6,45	6,38

Tabla XXVII

Composición química reducida a los óxidos fundamentales SiO₂, Al₂O₃, K₂O de la matriz de las porcelanas de la serie B.

Porcelana	B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
SiO ₂	61,30	62,30	62,22	60,57	62,37	62,78
Al ₂ O ₃	29,60	28,25	28,28	29,72	28,20	27,98
K ₂ O	9,10	9,37	9,50	9,71	9,43	9,24

Tabla XXVIII

Composición mineralógica en el equilibrio de las porcelanas de la serie B.

Porcelana Composición (%)	B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
α -Alúmina	40	40	40	40	40	40
Mullita	15	14	14	15	14	14
Fase vítrea	45	46	46	45	46	46

lores mostrados ya por la composición con sólo caolín, la B. De todos modos, un hecho sí que puede observarse: las piezas de composición B-1 (con arcilla de Alhama de Aragón) son las que poseen mayor r.m. a la flexión en crudo. Esto puede estar relacionado con el tamaño de cristal especialmente pequeño que la arcilla posee.

El hecho de que los valores de contracción por cocción varíen muy poco en esta serie ha de deberse, como en los resultados de determinaciones en crudo, al alto valor mostrado ya por la composición de referencia, la B.

Respecto a propiedades físicas y tecnológicas en producto acabado los hechos más significativos entre los observados son los que se exponen a continuación.

De acuerdo con lo que se viene diciendo, la densidad aparente varía muy poco de porcelana a porcelana y también es máxima para la B ($2,90 \text{ g/cm}^3$) y mínima para la B-3 ($2,85 \text{ g/cm}^3$).

En esta serie de productos no se observan las claras diferencias de r.m. a la flexión vistas en la serie anterior. Esto, como ocurre con otras propiedades, debe estar relacionado con el alto valor alcanzado ya en la porcelana B (2.005 Kp/cm^2).

De todos modos, en esta serie, la adición de arcilla, en términos generales sigue resultando positiva pero en medida, repetimos, mucho menor. Entre las arcillas ensayadas cabe señalar como de acción más positiva, la que procede de Alha

ma de Aragón (componente de la porcelana B-1) seguida de la de Codosera (componente de la porcelana B-5), dando lugar a aumentos de r.m. de 85 y 65 Kp/cm², respectivamente.

En cuanto a las causas responsables de la variación de esta propiedad, en lo que se refiere a características del producto cocido, puede verse que la porosidad que se encuentra dentro de los límites a que se refieren Schwiete y Zagar (58), no influye en la r.m. alcanzada por la porcelana. En la B-3 con 14,1 % de porosidad interna sí se observa una clara disminución de la propiedad mecánica.

Tampoco se observa relación entre ésta y el grado de alejamiento del equilibrio de las reacciones que dieron lugar a la porcelana.

Respecto a la pretendida relación entre S.E. de la arcilla y variación de la r.m. en la porcelana, aquí, como en las series anteriores no se encuentra la acción clara a que se refiere Koch (27). Es cierto que la arcilla de Alhama, - con máxima S.E. es la que interviene en la porcelana B-1, - que es la que posee mayor r.m. pero también es cierto que - la segunda arcilla en eficacia, según nuestros resultados, - es la de Codosera (porcelana B-5) con una S.E. realmente baja. Esto y los datos obtenidos en el estudio de las porcelanas con sólo caolín, las A, B y C, nos mantienen en la idea de que, si bien las características físicas del componente plástico de las pastas cerámicas, influyen en las propiedades tecnológicas de las porcelanas correspondientes, no es

su S.E. sino más concretamente el tamaño de sus cristales individuales y, en relación con ello, la proporción de las fracciones de menor diámetro equivalente. En cuanto a esto último, su influencia en esta serie es menos clara que en la anterior, pero sí es posible observar que las arcillas que contienen las máximas proporciones de fracción menor de 6 μ , son las que intervienen en las composiciones de las porcelanas B-1 y B-5, arcillas de Alhama de Aragón y de Codosera, respectivamente, porcelanas que dan los valores más altos de r.m.

La arcilla de San Telmo, integrante de la porcelana B-3, no produce ahora el efecto beneficioso que en la porcelana A-3, pues da lugar a una r.m. muy inferior a la de la porcelana B ($1,795 \text{ Kp/cm}^2$). Creemos que la causa de ello es su alta porosidad cerrada (14,1 %), por encima de la porosidad límite (12 %) admitida para que la influencia de esta propiedad no se deje sentir en la r.m. del material.

La conductividad eléctrica de estas porcelanas cumple las exigencias requeridas a este tipo de materiales. La conductividad de la porcelana B es menor que la del resto, por ser el contenido en alcalinos de su componente plástico menor que el de las restantes porcelanas. Entre aquéllas cuyo componente plástico contenía mezcla caolín-arcilla, la conductividad es mayor en las B-2, B-3 y B-4 cuyas arcillas iniciales son las más ricas en óxidos alcalinos.

Acerca de la temperatura T_e , se observa la misma rela-

ción indicada antes en las porcelanas en que ha sido determinada.

4.2.2.2.3. Resumen de la discusión.

Se observa que en la formación de las porcelanas B-1, - B-2, B-3, B-4 y B-5 las reacciones han avanzado menos que - en la porcelana con sólo caolín, la B.

Como en los casos anteriores, en las porcelanas de esta serie la alúmina incorporada a las composiciones de partida queda inalterada; la alúmina, junto a la mullita formada a partir de la matriz, constituyen las fases cristalinas casi únicas de estos materiales.

En general, la variación de propiedades en estas porcelanas es pequeña. Esto se explica teniendo en cuenta las características peculiares del caolín II, que en esta serie - se incorpora en la composición de referencia, la B.

Al añadir las arcillas, la r.m. a la flexión en el producto cocido varía poco, siempre en cantidades inferiores a 90 Kp/cm^2 . En la porcelana B-3 la r.m. es claramente inferior a la de la B, sin embargo aquel producto posee una porosidad interna muy alta, de 14,1 %, que debe ser responsable de tan bajo valor de aquella propiedad.

En cuanto a la pretendida relación S.E. del componente plástico/r.m. de la porcelana, aquí, como en las series anteriores, no se observa. A través de nuestros resultados, - sí parece existir una influencia beneficiosa del pequeño tamaño de cristal individual y, seguramente, como consecuencia

de ello, de las mayores proporciones de fracciones finas a nivel de diámetros equivalentes de las partículas.

Una consecuencia práctica del estudio de esta serie puede ser la no utilización de caolines del tipo de caolín II, como son los de la Cordillera Ibérica, para ser mezclados con arcillas ilíticas en la obtención de pastas para porcelana de alta r.m. El hecho de que un tipo de caolín abundante en España, al que responde éste de Alhama de Aragón dé, sin mezcla de ningún otro componente plástico, una porcelana electrotécnica con 2.005 Kp/cm^2 , con una temperatura de cocción de 1.250°C , constituye por sí sólo una conclusión práctica positiva de este trabajo.

Estas porcelanas poseen un poder aislante suficiente para cubrir las exigencias requeridas a los materiales que se destinan a ser usados en alta tensión y baja frecuencia. -- Una vez más, los valores obtenidos para esta propiedad, se corresponden con el contenido en óxidos alcalinos de los respectivos componentes arcillosos.

4.2.2.3. Pastas en cuya composición intervienen mezclas de caolín III con las distintas arcillas.

Las denominaciones asignadas a estas composiciones son, como se dijo, las siguientes: C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5, siendo sus composiciones respectivas las que aparecen en la Tabla II.

4.2.2.3.1. Resultados

Como en series anteriores, junto a los resultados obte-

nidos en las composiciones con caolín y las distintas arcillas se anotan los que se obtienen en la composición con sólo caolín, es decir, en la C.

En la Fig. 38 pueden verse los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos. Aparecen en ellos -- con claridad las líneas de las fases mayoritarias de estas porcelanas, es decir, las de α -alúmina y las de mullita; -- se ven, además, algunas de pequeña intensidad, pertenecientes a fases de sílice. Por otra parte, los resultados del -- análisis cuantitativo, realizado también por rayos X, se recogen en la Tabla XXXI.

En la Fig. 39 aparecen algunas de las fotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en las porcelanas de la serie que ahora se estudia; en ellas pueden observarse -- aspectos de su porosidad interna. Los valores de esta característica, en tanto por ciento en volumen, son los que aparecen en la Tabla XXX.

En las Figs. 40 y 41 pueden verse algunas de las fotográficas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y de barrido en estas porcelanas. Como en las otras series de muestras, se aprecia aquí la existencia de pequeños cristales equidimensionales de mullita primaria, aciculares de mullita secundaria y abundantes cristales, relativamente grandes, de alúmina.

Respecto a las propiedades tecnológicas en crudo y en -- cocido, los resultados más importantes, entre los obtenidos,

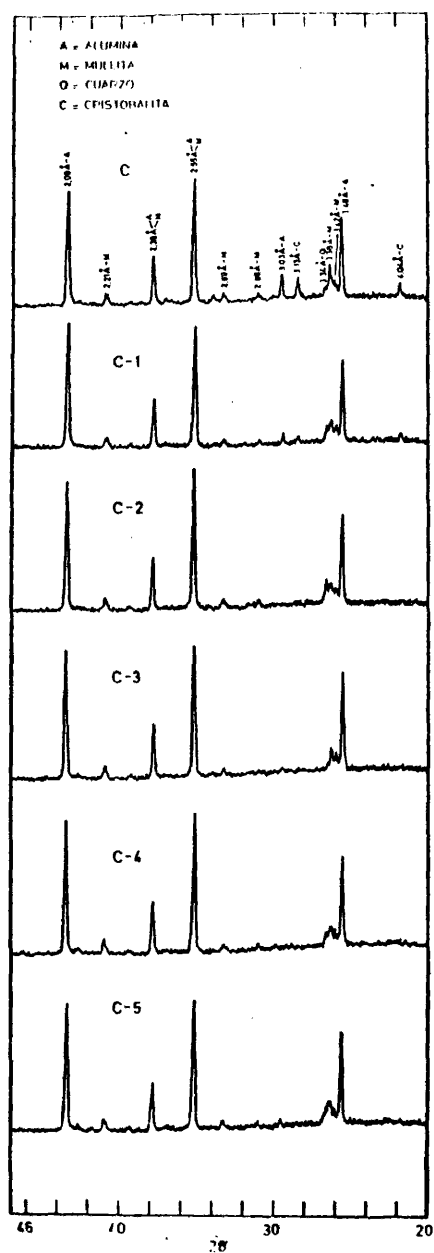


Fig.38.--Diagramas de difracción de rayos X de las porcelanas de la serie C.

Tabla XXIX

Propiedades en crudo de las porcelanas de la serie C.

Porcelana	Contracción secado (%)	r. m. flexión (Kp/cm ²)
C	4,9	5,8
C-1	6,0	6,7
C-2	5,0	5,8
C-3	4,8	6,4
C-4	5,0	5,4
C-5	4,5	5,8

Tabla XXX

Propiedades en cocido de las porcelanas de la serie C.

Porcelana	Temperatura cocción (°C)	Contracción cocción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad interna (vol %)	α 20-600x10 ⁶ (cm/cm/°C)	r.m. flexión (kp/cm ²)	Conductividad eléctrica (ohm ⁻¹ x cm ⁻¹)
C	1.300	16,4	2,92	5,2	6,0	1.700	$2,1 \times 10^{-14}$
C-1	1.200	16,5	2,85	6,6	6,4	2.285	$4,3 \times 10^{-13}$
C-2	1.200	17,4	2,85	9,3	6,5	2.025	$4,6 \times 10^{-13}$
C-3	1.250	17,1	2,87	8,8	6,3	2.565	$5,5 \times 10^{-13}$
C-4	1.250	17,8	2,85	7,7	6,9	2.115	$4,0 \times 10^{-13}$
C-5	1.200	16,5	2,85	3,2	6,4	2.185	$4,3 \times 10^{-13}$

Tabla XXXI

Composición mineralógica de las porcelanas de la serie C.

Porcelana Composición (%)	C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
α -Alúmina	42	42	42	42	41	42
Mullita	15.	8	7	10	8	8
Cuarzo	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.	Ind.
Cristobalita	Ind.	Ind.	--	--	--	--
Fase vítrea	43	50	51	48	51	51

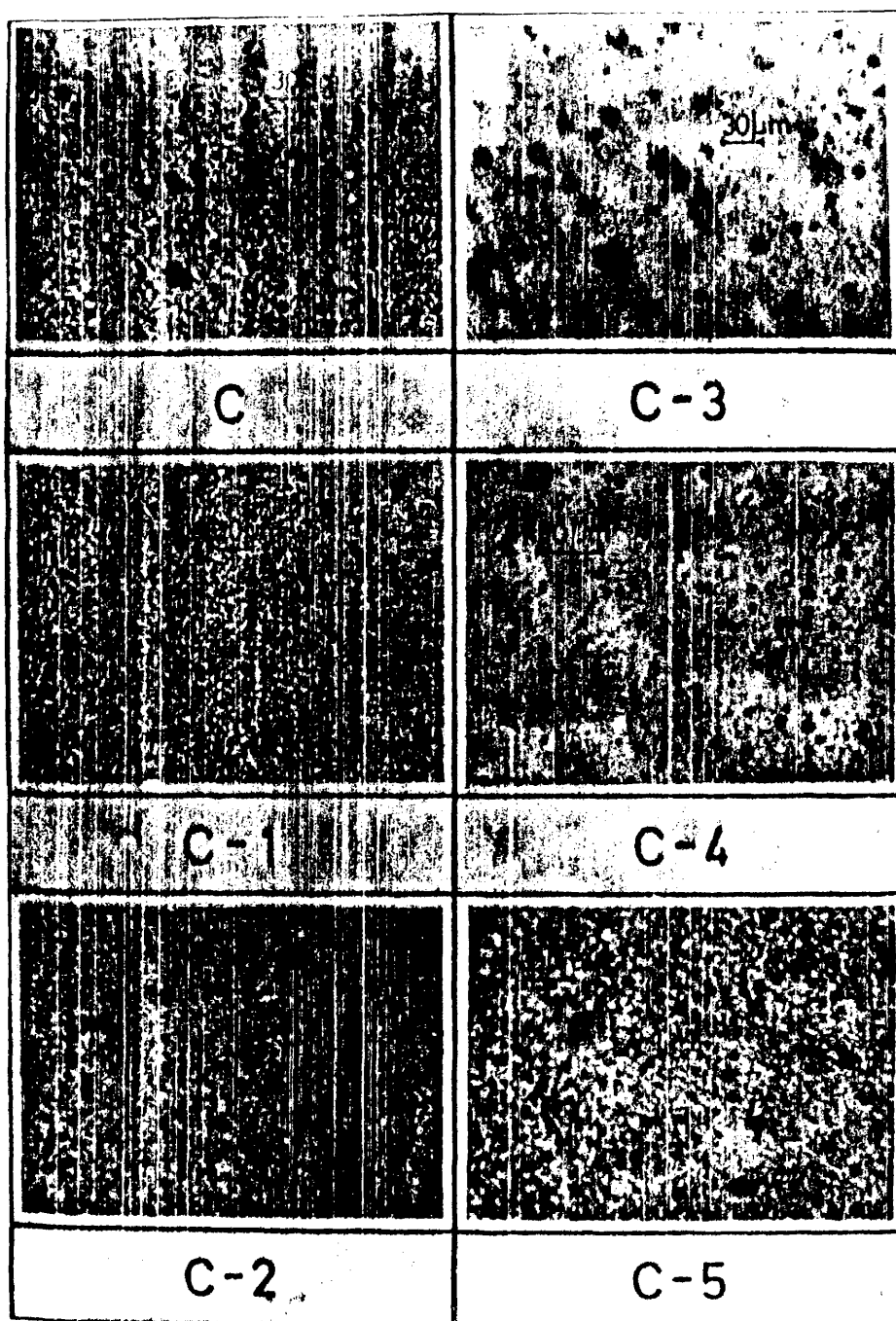


Fig. 39.-Microfotografías obtenidas por microscopía de luz reflejada en las porcelanas de la serie C.

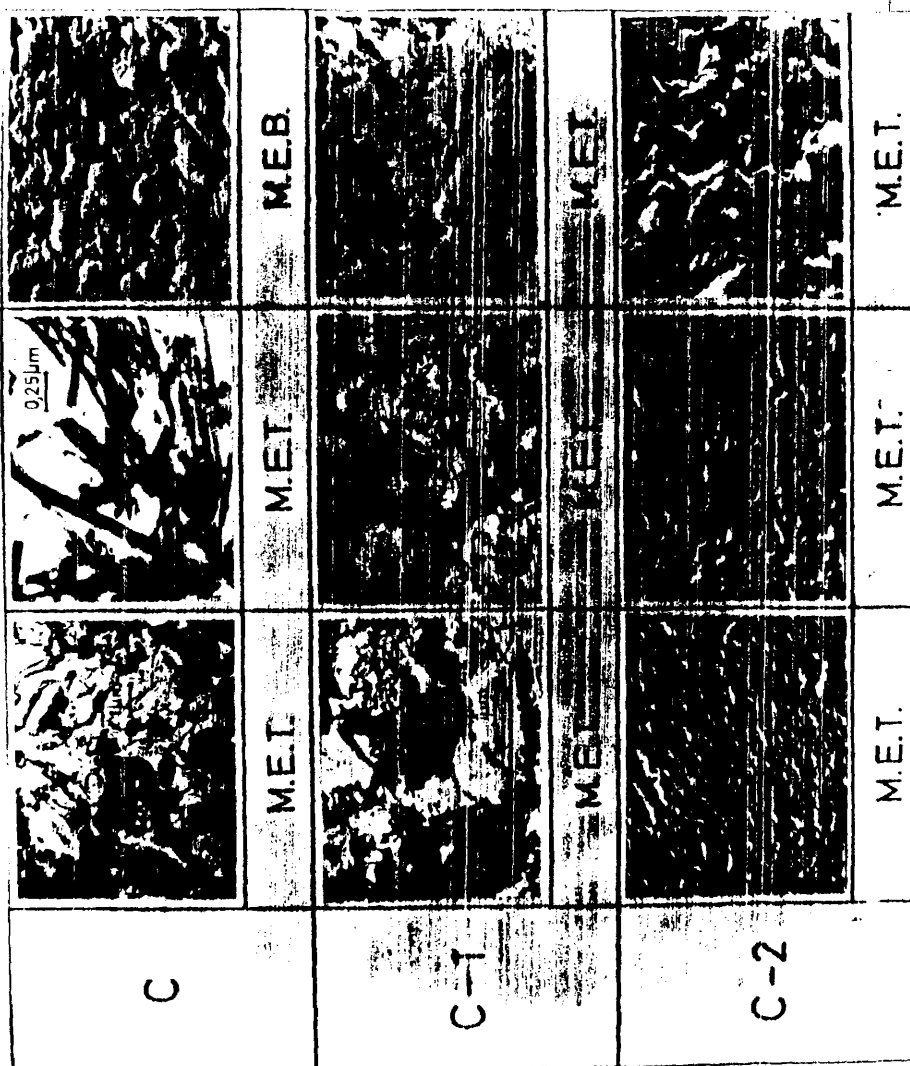


Fig. 40.-Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas C, C-1 y C-2.

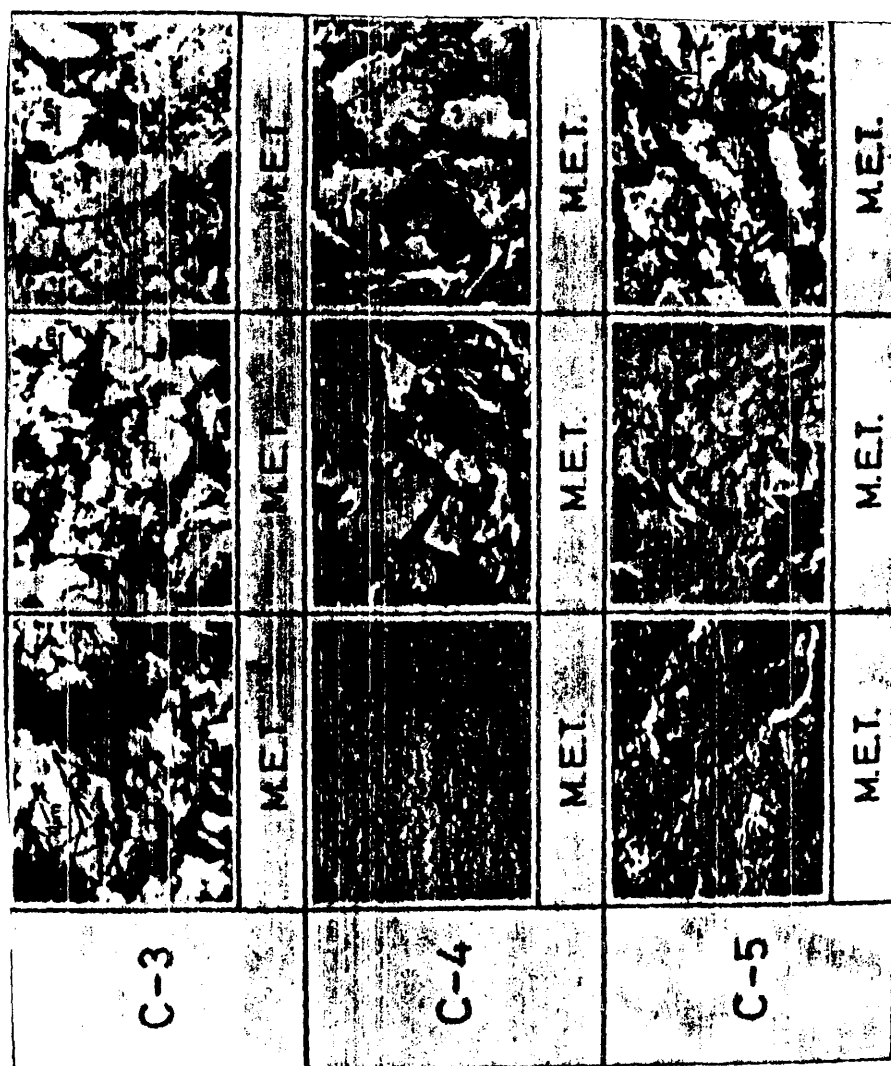


Fig. 41.-Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica en las porcelanas C-3, C-4 y C-5.

quedan recogidos en las Tablas XXIX y XXX, respectivamente.

Respecto a las propiedades en crudo puede verse que los valores de la contracción por secado varían en las composiciones con arcilla entre 4,5 % en la C-5 y 6,0 % en la C-1, siendo de 4,9 % en la composición C, de referencia. Los valores de la resistencia mecánica a la flexión en crudo adquieren valores que fluctúan entre 5,8 Kp/cm² en las composiciones C-2 y C-5 y 6,7 Kp/cm² en la C-1, siendo de 5,8 -- Kp/cm² en la composición C.

En cuanto a la contracción por cocción se advierte que sus valores van de 16,5 % en las muestras A-1 y A-5 a 17,8% en la C-4, siendo de 16,4 % en la muestra C, de referencia.

La densidad aparente presenta valores muy homogéneos: - excepto en el caso de la porcelana C-3, cuya densidad es de 2,87 g/cm³, en todas las demás es de 2,85 g/cm³, siendo ambos valores inferiores al que corresponde a la porcelana C (2,92 g/cm³).

El coeficiente de dilatación de las porcelanas C-1 ... C-5, es menor que el correspondiente de la porcelana C, estando todos los valores comprendidos en el intervalo indicado en la Pág. 6, y desplazados hacia los valores más pequeños.

La r.m. a la flexión en cocido de estos materiales ha - sufrido por efecto de la adición de las arcillas ílticas, - modificaciones importantes de signo positivo en todos los - casos. En efecto, el valor de esta propiedad varía entre --

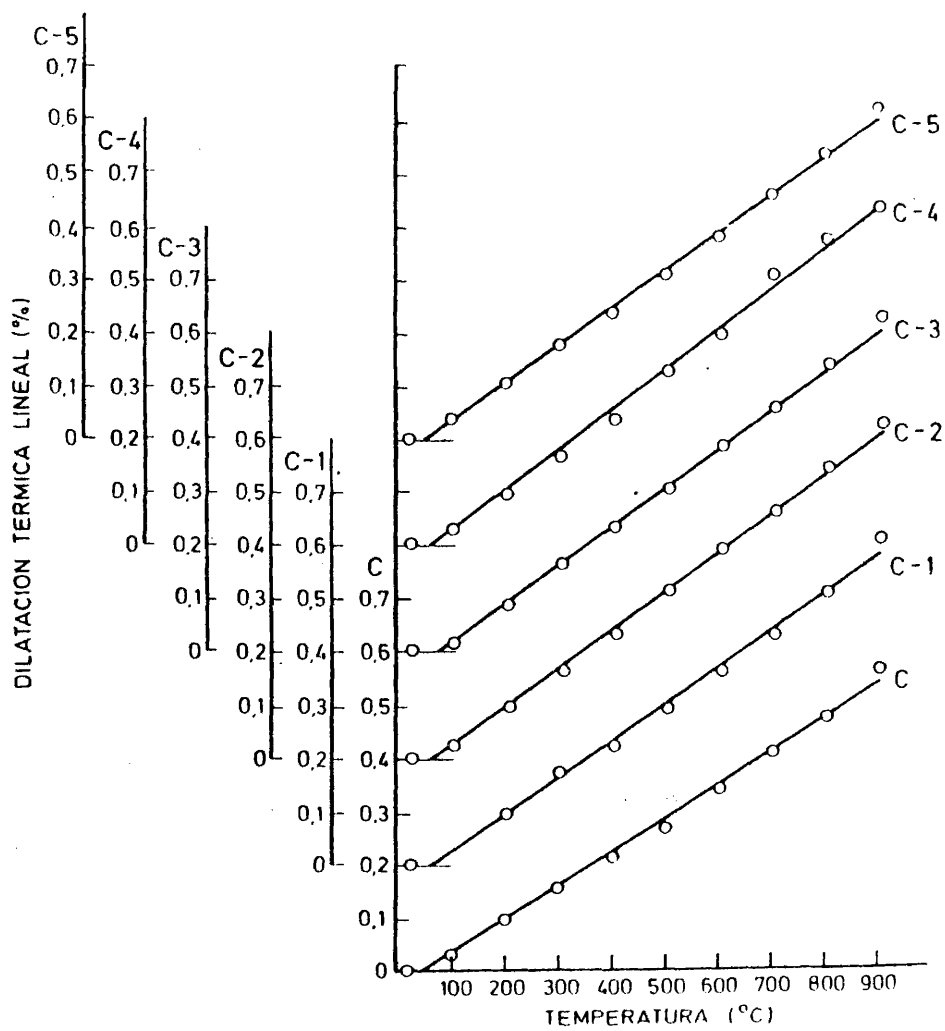


Fig.42.-Relación % dilatación/temperatura en las porcelanas de la serie C.

los 2.025 Kp/cm² en la porcelana C-2 y 2.565 Kp/cm² en la C-3, siendo de 1.700 Kp/cm² en la porcelana C, de referencia.

La conductividad eléctrica, por su parte, es próxima y siempre mayor que la de la porcelana C. Esta presenta una conductividad de $5,8 \times 10^{-14} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y en cuanto a las demás, varía entre $2,5 \times 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en la porcelana C-2 y $7,9 \times 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en la C-5.

4.2.2.3.2. Discusión

Lo mismo que en series anteriores, aquí el análisis mineralógico cuantitativo, cuyos resultados aparecen en la Tabla XXXI, permite ver, en primer lugar, que la alúmina incorporada a las composiciones de partida queda inalterada en la porcelana. Puede verse, asimismo, que la fase cristalina mayoritaria de nueva formación es la mullita. Esta, -- junto a la alúmina y la fase vítrea, forman la casi totalidad del producto acabado.

Los óxidos de la matriz y sus proporciones son los que aparecen en la Tabla XXXII. En la XXXIII se anotan las composiciones reducidas de dicha matriz. Como en los casos anteriores, a partir de estas composiciones se calculan sobre el diagrama de fases las composiciones de equilibrio, que son las que aparecen en la Tabla XXXIV.

A través de estos datos se ve clara la diferencia existente entre el avance de las reacciones en la porcelana C y el que tiene lugar en todas las demás porcelanas de la serie:

Tabla XXXII

Composición química de la matriz de las porcelanas C, C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5 (fracción componente plástico + feldespato).

Porcelana	C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
SiO ₂	62,17	62,77	62,70	61,10	63,22	63,30
Al ₂ O ₃	29,45	27,85	27,57	29,00	27,12	27,53
Fe ₂ O ₃	0,65	0,95	0,68	0,77	0,95	0,80
TiO ₂	0,13	0,32	0,45	0,45	0,37	0,25
CaO	0,30	0,53	0,28	0,27	0,35	0,30
MgO	0,28	0,25	0,27	0,38	0,33	0,35
Na ₂ O	1,12	1,12	1,20	1,28	1,13	1,07
K ₂ O	5,90	6,21	6,85	6,75	6,53	6,32

Tabla XXXIII

Composición química reducida a los óxidos fundamentales SiO₂, Al₂O₃, K₂O, de la matriz de las porcelanas C, C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5.

Porcelana	C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
SiO ₂	62,17	62,77	62,70	61,10	63,22	63,38
Al ₂ O ₃	30,23	28,97	28,70	30,22	28,29	28,58
K ₂ O	7,60	8,26	8,60	8,68	8,49	8,04

Tabla XXXIV

Composición mineralógica en el equilibrio de las porcelanas de la serie C.

Composición (%)	Porcelana					
	C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
α -Alúmina	40	40	40	40	40	40
Mullita	16	15	15	15	14	15
Fase vítrea	44	45	45	45	46	45

las C-1 ... C-5; en éstas, cocidas a temperaturas más bajas, el avance es claramente inferior.

Respecto a los resultados de las determinaciones tecnológicas en crudo, se observa que, tanto los valores de contracción como los de r.m., en algunos casos están por debajo de los mostrados por la porcelana C; este hecho debe estar relacionado con la laxitud de la red cristalina del caolín III que, ya de por sí, propicia altos valores de esas propiedades.

En cuanto a la contracción por cocción, puede verse que la adición de arcilla la ha aumentado, pero muy poco.

Los valores de porosidad interna varían en las composiciones con arcilla entre 3,2 % en la C-5 y 6,6 % en la C-1, siendo de 5,2 % en la composición de referencia.

Como cabía esperar la densidad aparente varía muy poco en las porcelanas C-1 ... C-5, siendo su valor siempre inferior al mostrado por la porcelana C.

En cuanto a las modificaciones de r.m. a la flexión de la porcelana son, como puede verse, las mayores entre las conseguidas en el conjunto de nuestros ensayos.

Consultada la bibliografía, no hallamos tampoco tan grandes aumentos conseguidos con adiciones como las aquí utilizadas.

Si observamos la Tabla XXXI podemos ver que los aumentos de r.m. conseguidos en esta serie son los siguientes: 585 - Kp/cm² con la arcilla de Alhama (porcelana C-1); 325 Kp/cm²

con la arcilla de Mérida (porcelana C-2); 865 Kp/cm² con la arcilla de San Telmo (porcelana C-3); 415 Kp/cm² con la arcilla de Cabo Vidio (porcelana C-4) y 485 Kp/cm² con la arcilla de Codosera (porcelana C-5).

Estos aumentos de resistencia mecánica no pueden atribuirse a aumentos de S.E. del componente plástico, sencillamente porque en varios casos lo que se ha hecho con la adición de arcilla ha sido disminuir dicha S.E.

Por otra parte, si comparamos los resultados obtenidos en esta serie y en la B (recordemos que sus correspondientes caolines tienen la misma S.E., 22 m²/g), vemos que los resultados a que conduce la adición de las mismas arcillas en uno y otro caso son bien distintos. En la serie B la acción positiva de las arcillas es muy pequeña llegando a ser en un caso (con la de San Telmo, porcelana B-3) negativa.

Así como en la serie B parece natural que la ya alta r. m. de su porcelana con sólo caolín, la porcelana B (2.005 Kp/cm²) resulte difícilmente superable por adición de arcilla, resulta explicable que la r.m. relativamente baja de la porcelana C (1.700 Kp/cm²) sea susceptible de una modificación más fácil, como en efecto ocurre.

A través del conjunto de resultados de este trabajo queda de manifiesto que la acción beneficiosa de las arcillas aquí ensayadas resulta tanto mayor cuanto más baja es la r. m. de la porcelana inicial. Así, la acción a que nos referimos es mayor en la porcelana C que en la A y mayor en ésta

que en la B.

De acuerdo con lo que se decía al comparar el comportamiento de las series B y C, resulta natural que cuanto más imperfecta sea la microestructura de la porcelana, lo que - debe llevar a menores valores de r.m., resulta más fácilmente modificable.

Volviendo a la comparación de los resultados obtenidos en las distintas porcelanas de la serie C, parece que, al - menos a grandes rasgos, se repite lo observado anteriormente en cuanto a la mayor eficacia de los materiales más finos. Así, se observa que, como ocurría en la serie A, las - arcillas de Alhama, de San Telmo y de Codosera, todas ellas con un contenido relativamente alto en fracción inferior a $6 \mu\text{m}$ de diámetro equivalente, dan los productos con mayor r.m.

En cuanto al avance de las reacciones en cada uno de es tos productos, se comprueba que, como en las series anteriores, su valor no guarda relación con la r.m. a la flexión - de la porcelana.

Por su parte, las variaciones de porosidad interna (entre 3,2 % y 9,3 %) no guardan relación con las de r.m., de acuerdo con las ideas de Schwiete y Zagar (58).

También aquí, como ocurría en otras series, particularmente en la A, parece advertirse una relación entre r.m. y características microestructurales del producto, puestas és tas de manifiesto por microscopía electrónica. Algunos de -

los campos observados por estas técnicas aparecen en las microfotografías de las Figs. 40 y 41.

El estudio realizado sobre muchos campos en el propio microscopio permite apreciar que, en conjunto, las estructuras de las porcelanas C-1 ... C-5 son más compactas que la estructura de la porcelana C.

Ya dijimos que, aunque no con la claridad de la serie A, en ésta también se observa cómo las arcillas con mayor contenido en fracciones finas, son las que añadidas a las pastas de porcelana producen mayores aumentos de resistencia mecánica. Un tamaño menor de cristal y una mayor proporción de fracciones finas, a nivel de diámetro equivalente, debe mejorar la relación entre partículas en crudo y durante la cocción, conduciendo finalmente a productos con mejores características microestructurales.

Este hecho, como ya observamos en otro apartado, puede considerarse similar al que tiene lugar cuando se emplean los caolines después de un proceso de deslaminación. Así, los resultados obtenidos en las porcelanas de la serie C -- confirman el interés de las arcillas ílíticas de cocción -- clara y granulometría fina, como parte del componente plástico de porcelanas de alta resistencia mecánica.

La conductividad eléctrica de estas porcelanas se encuentra dentro del intervalo de exigencia que se solicita de los materiales de este tipo. La proporción de óxidos alcalinos es factor determinante de los distintos valores ob-

tenidos, y así, la porcelana C, cuyo componente plástico -- (el Caolín III), poseía la menor proporción de alcalinos, -- es la que menor conductividad presenta, mientras que ésta, -- en las C-2, C-3 y C-4 es la mayor, por ser sus arcillas iniciales las más ricas en aquellos óxidos.

4.2.2.2.4. Resumen de la discusión.

Como en las series anteriores la alúmina incorporada a las composiciones, alúmina que queda inalterada en el producto acabado, constituye, junto a la fase de nueva formación, la mullita, los constituyentes cristalinos casi únicos de estas porcelanas.

También en este caso, en la formación de las porcelanas en cuya composición interviene la arcilla, las reacciones -- han avanzado menos que en la porcelana con sólo caolín, la C.

El aumento de r.m. en las porcelanas C-1 ... C-5, respecto a la r.m. de la porcelana C es grande, el mayor obtenido por adición de arcillas en el curso de este trabajo. -- Ello puede estar relacionado con las características estructurales del caolín III, de red cristalina claramente imperfecta. Esta circunstancia, sin duda, influye en la formación de una microestructura más abierta en la porcelana y por tanto más fácilmente modificable.

El aumento de r.m. conseguido aquí es máximo con la arcilla de San Telmo, con la que se consigue un aumento espectacular, de 865 Kp/cm² sobre la r.m. de la porcelana C; con

la de Alhama el aumento logrado es de 585 Kp/cm^2 ; con la de Codosera es de 485 Kp/cm^2 ; con la de Cabo Vidio 415 y, finalmente, con la de Mérida, de 325 Kp/cm^2 . Lo mismo que en la serie A, se pone aquí de manifiesto el mayor valor de -- las arcillas de Alhama, San Telmo y Codosera. No se observa relación con S.E. de la arcilla y sí con la finura de la -- misma.

Se considera que en la menor eficacia de la muestra de Mérida pueda influir su constitución mineralógica, en cuanto a que se halla formada principalmente por una mica menos alterada que las otras.

No se observa, por otra parte, relación alguna entre variación de r.m. y avance de las reacciones dentro de las -- porcelanas C-1 ... C-5.

Como en las anteriores series, las porcelanas de ésta -- poseen un poder aislante suficiente para el uso al cual se destinan. Igual que en los casos anteriores, la proporción de alcalinos determina los distintos valores de su conductividad eléctrica.

4.3. Consideraciones finales sobre el conjunto de resulta- dos.

Extrayendo ahora los resultados de r.m. de todos los -- productos y anotando su correspondiente temperatura de cocción, construimos la Tabla XXXV para mayor facilidad de comparación de los principales resultados obtenidos en el curso de este trabajo.

Tabla XXXV

Algunos datos representativos sobre el conjunto de materiales estudiados.

Porcelana	Componente Plástico	Temperatura de cocción (°C)	R.m. a la flexión (Kp/cm ²)
A	Caolín I: 35%	1.400	1.930
A-1	Caolín I: 20% A. Alhama: 15%	1.300	2.490
A-2	Caolín I: 20% A. Mérida: 15%	1.250	2.270
A-3	Caolín I: 22% A. San Telmo: 13%	1.250	2.500
A-4	Caolín I: 25% A. Cabo Vidio: 10%	1.250	2.190
A-5	Caolín I: 25% A. Codosera: 10%	1.200	2.565
B	Caolín II: 35%	1.250	2.005
B-1	Caolín II: 20% A. Alhama	1.200	2.090
B-2	Caolín II: 20% A. Mérida	1.250	2.060
B-3	Caolín II: 22% A. San Telmo: 13%	1.200	1.795
B-4	Caolín II: 25% A. Cabo Vidio: 10%	1.200	2.030
B-5	Caolín II: 25% A. Codosera: 10%	1.200	2.070
C	Caolín III: 35%	1.300	1.700
C-1	Caolín III: 22% A. Alhama: 13%	1.200	2.285
C-2	Caolín III: 20% A. Mérida: 15%	1.200	2.025
C-3	Caolín III: 22% A. San Telmo: 13%	1.250	2.565
C-4	Caolín III: 22% A. Cabo Vidio	1.250	2.115
C-5	Caolín III: 25% A. Codosera: 10%	1.200	2.185

La observación de la Tabla a que hacemos referencia, pone claramente de manifiesto que el caolín más "modificable" es, de entre los aquí utilizados, el de red y de morfología más imperfectas y mayor tamaño de cristal, el caolín III, - siendo el menos influenciado el que posee esas características en más alto grado, el caolín II.

Según este resultado, antes de decidir la adición de pequeñas cantidades de arcillas ilíticas a las pastas de porcelana, en nuestro caso de alúmina, deberán tenerse en cuenta las características físicas del caolín utilizado en la confección de las mismas, para utilización apropiada de estas materias primas.

Como, según lo dicho más arriba, la acción de las arcillas sobre la pasta en que interviene el caolín II es muy - escasa, comparamos aquí únicamente la ejercida en aquéllas en que se utilizan los caolines I y III. En ambos casos, aparecen como más efectivas las arcillas de San Telmo, de Alhama de Aragón y de Codosera.

Observando los resultados obtenidos en la identificación de las arcillas, vemos que las diferencias de eficacia entre ellas no guardan relación (en el margen en que nos movemos) con la característica a que se alude en otros trabajos: su S.E. Lo que sí parece afectar a su mayor o menor eficacia - es su constitución granulométrica. Si observamos las curvas de la Fig. 19, hallamos que son las arcillas señaladas precisamente las más ricas en fracción menor de $6 \mu m$.

Creemos, por otra parte, que la menor eficacia de la arcilla de Mérida se deba además a su riqueza en silicoaluminatos primarios. La arcilla de Cabo Vídio posee una granulometría claramente más gruesa que el resto de estas arcillas, con sólo un 28 % de fracción menor de 6 μ m.

Volviendo sobre la Tabla XXXV, puede verse en ella que el aumento mayor de r.m. es el provocado por la adición de la arcilla de San Telmo a la composición C : en este caso -- la sustitución de un 13 % del caolín (caolín III) por la citada arcilla produce un aumento espectacular de r.m. en la porcelana; este aumento, que resulta ser de 865 Kgs/cm², es paralelo, además, a una disminución de temperatura de cocción de 500C. (1.2500C). Otro valor destacable es el conseguido al sustituir en la composición A 10% de caolín I por arcilla de Codosera; el aumento de r.m. es en este caso de 635 Kp/cm². Valores importantes se consiguen también con la arcilla de Alhama en las composiciones A y C : la sustitución de un 15% de caolín I lleva consigo, en el primer caso, un aumento de r.m. de 560 Kp/cm², y la sustitución de un -- 13% del caolín III, un aumento de 585 Kp/cm².

Esto en cuanto a la acción relativa de las distintas arcillas. Respecto al conjunto de todos los resultados, la -- misma Tabla indica que las mayores r.m. en general, corresponden al grupo de porcelanas A. Hace excepción una del grupo C, la C-3, cuya r.m. de 2.565 Kp/cm² es igual a la de la porcelana A-5, siendo este el máximo valor obtenido en el --

conjunto de nuestros ensayos.

Estos resultados no dejan de ser consecuentes con lo -- que se ha dicho antes: el caolín más "modificable" es el -- más desordenado, el III, pero como la r.m. del producto en cuya composición interviene, la C es relativamente baja, -- los valores finales de esa propiedad quedan por debajo de -- los de la serie A.

Pensamos, por otra parte, que la elevada r.m. alcanzada por la porcelana C-3 puede no ser ajena a la riqueza de la arcilla que en ella interviene, la de San Telmo, en fracción inferior a $6\ \mu\text{m}$ (82 %).

Resulta de todo lo dicho que en desacuerdo con datos ha llados en la literatura, no aparece aquí relación entre S.E. de la arcilla y eficacia de la misma para el fin a que en -- este tipo de ensayos se la destina. Según nuestros resulta- dos, sólo se observará esa relación si el alto valor de esa característica deriva de un pequeño tamaño, tanto de cris- tal individual como de grano, definido por su diámetro equi- valente. Creemos que son estas características unidas a la de grado de perfección cristalina, tanto en caolines como -- en arcilla, las que realmente influyen en propiedades del -- producto acabado. Estas características deben ser las que -- en el curso de la cocción, influyen directamente en las re- laciones de vecindad de los componentes que reaccionan e in directamente en la microestructura finalmente creada.

Se llega, además, en el trabajo a conclusiones prácticas que pueden resumirse así:

Un caolín, el de Alhama de Aragón (caolín II), sin necesitar de adición alguna, proporciona un material con r.m. de más de 2.000 Kp/cm^2 . Este caolín es uno más entre muchos de características similares de la Cordillera Ibérica.

La presencia de cualquiera de las arcillas ensayadas, - en mezcla con los caolines menos ordenados I y III, producen aumentos de r.m. en la porcelana siempre superiores a los 200 Kp/cm^2 . Así se obtienen productos como son las porcelanas A-5 y C-3, cocidas a temperaturas de 1.200 y 1.250°C respectivamente que poseen una r.m. a la flexión de 2.565 Kp/cm^2 ; otros, los A-1 y A-3, cocidos a 1.300 y 1.250°C con valores de r.m. de 2.500 Kp/cm^2 ; otros, los A-2 y C-1, cocidos a 1.250 y 1.200°C , tienen valores de r.m. de unos 2.300 Kp/cm^2 .

Valores tan altos como los aquí obtenidos no los hallamos en la literatura en estudios similares. Daremos algunos ejemplos.

Koch (27), con las materias primas plásticas por él empleadas no consigue aumentos de r.m. de la porcelana ni aún de 200 Kp/cm^2 y ninguna de sus porcelanas llega a poseer -- 2.000 Kp/cm^2 . El mayor aumento de esa propiedad respecto a la composición sin arcilla, lo logra cuando sustituye un -- 10% de caolín de Zettlitz por arcilla de Klingenberg: con un aumento de 185 Kp/cm^2 la porcelana posee una r.m. de 1.945

Kp/cm². Una comparación más profunda con nuestros resultados es difícil por falta de datos en el trabajo a que se hace referencia; así, nada dice el autor sobre las características físicas del componente plástico, si no es su S.E. y a este extremo ya nos referimos antes.

Schüler y Koch (15) obtienen porcelanas con r.m. del orden de 2.000 Kp/cm², llegando tan sólo en una ocasión a alcanzar 2.300 Kp/cm².

Warshaw y Seider por su parte, preparan pastas con proporción de α -Al₂O₃ superior a las nuestras y obtienen porcelanas con resistencia a la flexión máxima de 1.100 Kp/cm².

Respecto a la fracción arcillosa de las pastas que aquí se han estudiado, el objetivo primero del trabajo se ha cumplido. Ha sido éste el de destacar la presencia de materiales no utilizados antes ó infrautilizados, de un gran valor en la obtención de porcelanas de alta r.m., procedentes de puntos bien distintos de la geografía española, como pueden ser Asturias, Aragón, Castilla o Andalucía, persiguiendo hacer fácil su empleo allí donde se precisen.

Por supuesto que en esta línea de trabajo queda mucho - por hacer pero creemos que todo un primer paso, complicado por lo laborioso, queda dado con los resultados incluidos - en el presente estudio.

204

5. ENSAYOS ADICIONALES

De acuerdo con lo que acaba de decirse, los resultados obtenidos aconsejan continuar la línea de actuación que marca el presente trabajo. Los ensayos a realizar deben cubrir varios frentes de actuación que deben desembocar en la obtención de productos con la r.m. a la flexión que los aisladores de alta tensión necesitan, a un mínimo precio, mediante la utilización de m.p. españolas, si es posible originarias de la región en la que deben ser usadas.

Digamos que, entre los ensayos hechos y no incluidos para no hacer demasiado extensa esta exposición, figuran los realizados con mezclas de nuestros caolines y una ball-clay importada, que normalmente se emplea en la industria y que es materia prima relativamente cara; los resultados obtenidos con este material son claramente menos positivos que -- los conseguidos con las arcillas ilíticas españolas, siendo, por supuesto, las temperaturas de cocción de la porcelana, superiores.

En la línea a que aquí se alude, se ha comenzado por ensayar la adición de mineralizadores a una de las composiciones con sólo caolín: la B. Los resultados obtenidos son los que aparecen en la Tabla XXXVI, donde figuran por una parte, los mineralizadores empleados y por otra, los porcentajes -- con que éstos han sido utilizados.

Puede esperarse una acción beneficiosa de los óxidos -- TiO_2 en proporción de 2% y de ZnO en proporciones de 2 y -- 4 %.

Tabla XXXVI

Mineralizador \ Proporción (%)	1	2	4
TiO ₂	1.900	2.290	1.850
Fe ₂ O ₃	1.730	1.670	1.572
ZnO	1.855	2.106	2.210
Ta de cocción	1.250	1.230	1.200

En este mismo sentido se han hecho ensayos con aditivos en estado de gran dispersión, como son: hidróxidos de hierro, de aluminio, zinc y ácido húmico. Los resultados obtenidos no puede decirse que sean claramente positivos. Se proyecta, no obstante, continuarlos aumentando la proporción de los aditivos a que se hace referencia.

Una vez que a través de un número de ensayos prudente - la r.m. de nuestras porcelanas no sufre aumentos apreciables, se proyecta disminuir progresivamente la proporción del componente caro de estas pastas: la alúmina, para llegar a materiales con r.m. apropiada (no excesiva) obtenidos en las mejores condiciones económicas, potenciando a la vez, el empleo de determinadas arcillas ílticas españolas, repetimos,

de muy diversas procedencias.

En este camino se ha preparado ya, para tener datos de apoyo, una composición que puede considerarse extrema, con sólo el 20% de alúmina, haciendo intervenir en ella el caolín II y la chamota de un caolín asturiano. El producto obtenido posee 1.525 Kp/cm^2 , resistencia mecánica baja que debe ser mejorada en el curso de futuros ensayos.

Algo que no puede olvidarse al considerar las perspectivas en esta línea de trabajo es la conveniencia de una proyección sistemática sería de arcillas ílticas de cocción - clara a escala nacional.

6. CONCLUSIONES

1. Los caolines utilizados en este trabajo poseen contenidos de minerales kandíticos que pueden cifrarse entre el 85 y el 90 %. A estos minerales acompañan, en todos los casos, cantidades pequeñas de illita y de cuarzo. En el caolín I se detecta, además, la presencia de gibsita y, en esta muestra y en la III, indicios de feldespatos.
2. El componente kandítico de la muestra II es la caolinita; el de las I y III está constituido por mezclas de caolinita y haloisita.
3. Determinados los "índices de cristalinidad" de los minerales kandíticos de estas muestras se obtienen para ellos los siguientes valores: 1,0 para el caolín I, 1,1 para el caolín II y 0,45 para el caolín III.
4. Las determinaciones realizadas por microscopía electrónica conducen a los siguientes resultados: Los valores hallados para el "índice de finura" son, en el caolín I 1,61, en el II 3,85 y en el III 2,75. La media geométrica del "factor de forma" ($1/a$) vale en el caolín I 3,80, en el II 1,22 y en el III 5,90.
5. Según lo que se acaba de decir, el tamaño medio de los cristales kandíticos es máximo en la muestra I, menor en la III y mínimo en la II; su anisometría es máxima en la muestra III, menor en la I y mínima en la II, de acuerdo este último dato, con sus contenidos en haloisita.
6. En cuanto a su granulometría, la más fina corresponde a la muestra II, seguida de la III y de la I, en este or-

den. La distribución de tamaño de grano es casi lineal en los caolines I y II y se aproxima a una distribución normal logarítmica en el caso de la muestra III.

7. La S.E. presenta en estas muestras dos valores bien distintos: $11 \text{ m}^2/\text{g}$ en el caso del caolín I y $22 \text{ m}^2/\text{g}$ en el de los caolines II y III. Como causa de la alta superficie específica en estas muestras aparece, en el caso del caolín II el tamaño particularmente pequeño de sus cristales y en el del caolín III su marcada anisometría unida al alto grado de relajación de su red cristalina.
8. Tanto los valores de plasticidad (índices de Rieke entre 9 y 12,3) como los puntos de sinterización de estas muestras (1.400-1.540°C) están de acuerdo con su constitución.
9. Los principales constituyentes de las arcillas estudiadas son los minerales micáceos, los kandíticos y el cuarzo, en este orden de importancia. En todas las muestras aparecen, además, pequeñas cantidades de feldespatos. La arcilla de Mérida posee también una cantidad importante de pirofillita.
10. El mineral micáceo dominante identificado en estas muestras es la illita, a la que acompaña la moscovita. El material micáceo de la arcilla de Mérida es fundamentalmente primario, pudiendo contener sericita además de moscovita, según se ha dicho antes. El componente kandítico de estas muestras es caolinita, excepto en las arcillas

- de Mérida y Cabo Vidio que contienen además haloisita. -
11. Respecto a la distribución granulométrica, se obtiene -- que la de las arcillas de Alhama, de Mérida y de Codose-
ra es casi lineal, la de Cabo Vidio se aproxima a la nor-
mal logarítmica, apareciendo la de la arcilla de San Tel-
mo como particularmente irregular.
12. El valor de la S.E. de la arcilla de Alhama es muy eleva-
do, de $38 \text{ m}^2/\text{g}$, debido seguramente al pequeño tamaño de
crystal de sus componentes laminares. El que esta carac-
terística no vaya unida a una alta plasticidad debe es-
tar relacionada con la acusada isometría cristalina de -
la muestra. Los pequeños valores de S.E. y de plastici-
dad en las arcillas de Cabo Vidio y de Codosera por su -
parte, están provocados fundamentalmente por el alto con-
tenido en cuarzo de estas muestras.
13. En las condiciones en que se ha debido llevar a cabo el
ensayo de microscopía de calefacción, no se ha llegado -
en ningún caso a la temperatura de fusión o "semiesfera"
de las muestras; sus temperaturas de sinterización se ha-
llan comprendidas entre 1.340 y 1.400°C.
14. La alúmina incorporada a las pastas no se altera en el -
curso de la formación de las porcelanas aquí estudiadas.
De acuerdo con ello, las reacciones tienen lugar sólo en
la matriz, constituida por los componentes plástico y --
fundente. Así, todos los materiales obtenidos poseen a-
proximadamente un 40 % de alúmina, repartiéndose el 60 %

restante entre la fase mayoritaria de nueva formación, la mullita, pequeñas cantidades de sílice cristalina y la fase vítrea.

15. Entre las tres porcelanas cuyo componente plástico es sólo caolín, la B es la que posee mayor r.m. a la flexión y la C la que presenta un valor mínimo de esa propiedad. No obstante, los caolines que intervienen en una y otra, los denominados II y III, tienen igual S.E. ($22 \text{ m}^2/\text{g}$).
16. El caolín de Alhama de Aragón y, como consecuencia, muchos de la Cordillera Ibérica, según queda de manifiesto aquí, pueden proporcionar a este tipo de porcelanas valores de r.m. a la flexión superiores a los 2.000 Kp/cm^2 .
17. En la eficacia de estos caolines debe influir de modo dominante el hecho de que sus cristales kaoliniticos posean tamaños particularmente pequeños. Estos lo son tanto que, a pesar de su acusada anisometría, conducen al alto valor de S.E. de la muestra a que antes se aludió.
18. Como cabría esperar, en todos los casos, la r.m. a la flexión en crudo mejora cuando una parte de cualquiera de los tres caolines utilizados se sustituye por arcilla illítica.
19. La r.m. a la flexión del producto acabado sólo aumenta claramente (siempre por encima de los 200 Kp/cm^2) cuando la sustitución parcial se realiza en los caolines I y III. Este resultado parece natural teniendo en cuenta la composición físico-química y las características físicas del -

caolín II.

20. Respecto a las composiciones con los dos caolines nombrados en primer lugar, la A y la C, aparecen como más efectivas, entre las arcillas ensayadas, las de San Telmo, de Alhama de Aragón y de Codosera. Se trata de las arcillas ilíticas con la granulometría más fina pero, en su conjunto, no con los valores mayores de S.E.
21. La muestra de Mérida, sericítica, resulta menos eficaz que las arcillas ilíticas ensayadas.
22. La acción positiva de pequeñas cantidades de arcillas ilíticas en el tipo de composiciones que aquí se estudian, -- debe estar relacionada, por una parte, con el moderado aporte de alcalinos que su adición conlleva y por otra, -- con la modificación de características físicas del componente plástico de las pastas.
23. Estos cambios deben conducir, por un lado, a una variación en la relación mutua de las partículas al comenzar las reacciones y de otro, a una modificación en las condiciones de flujo plástico durante la cocción.
24. Según nuestros datos, dentro del estrecho margen de composiciones en que nos movemos no se advierte relación entre r.m. y proporción de mullita o tanto por ciento de porosidad interna. Sí puede observarse por microscopía electrónica una distribución más homogénea de las fases cristalinas, alúmina y mullita, en la f.v. en aquellas porcelanas con valores más altos de r.m. a la flexión.

25. Los valores de conductividad eléctrica de los materiales aislantes aquí estudiados son muy buenos. Oscilan entre 10^{-13} y 10^{-14} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.
26. El mayor aumento de r.m. logrado es el conseguido por sustitución de un 13 % de caolín III por arcilla de San Telmo (865 Kp/cm^2); le sigue el producido al sustituir un -- 10 % de caolín I por arcilla de codosera (635 Kp/cm^2). La adición de arcilla de Alhama, por su parte, conduce a aumentos de 560 Kp/cm^2 si sustituye en un 15 % al caolín I y de 585 Kp/cm^2 si sustituye a un 13 % del caolín III.
27. En términos absolutos, las porcelanas con mejor r.m. aquí obtenidas son la A-5, cuyo componente plástico es una mezcla de caolín de Puente deume y de arcilla de Codosera, y la C-3, cuyo componente plástico es una mezcla de caolín de Puerto del Barquero y de arcilla de San Telmo. La r.m. a la flexión de ambos productos alcanza los 2.565 Kp/cm^2 . Valores muy próximos los presentan las porcelanas A-1 y A-3 (de unos 2.500 Kp/cm^2). A éstas las siguen las A-2 y C-1 con valores de 2.270 y 2.285 Kp/cm^2 , respectivamente.
28. Según nuestros resultados, no es el valor de la S.E. de una arcilla, como se lee en la literatura, la propiedad física que decide, a igualdad de otras características, su utilidad para pastas como las que aquí se estudian. Sólo lo es si está producida por un tamaño pequeño, tanto a nivel de cristal individual como de grano definido por su diámetro equivalente.

29. A través del trabajo queda de manifiesto la importancia - de arcillas ilíticas no utilizadas con anterioridad o infrautilizadas, como materia prima en la obtención de porcelanas electrotécnicas. Las arcillas consideradas proceden de puntos bien distintos de la geografía española, como pueden ser Asturias, Aragón, Castilla o Andalucía, circunstancia que debe facilitar su empleo. Aparece así como del mayor interés la realización de una prospección sistemática de este tipo de materiales a escala nacional.
30. El conjunto de nuestros resultados aconseja determinar el grado de perfección cristalina del caolín objeto de sustitución parcial de una arcilla ilítica. A igualdad de otros factores, parece que la acción de la arcilla es tanto más positiva cuanto más relajada es la red cristalina del caolín utilizado.
31. Los resultados hasta aquí obtenidos señalan la conveniencia de que este trabajo sea continuado. Por una parte, deberá atenderse a la búsqueda programada de arcillas ilíticas de cocción clara; por otra, se deberán ensayar ciertas materias primas ricas en alúmina y relativamente baratas como son chamota de caolines españoles tales como los asturianos, y también la de ciertos aditivos como son algunos óxidos e hidróxidos. Respecto a esto, varios de los resultados conseguidos en ensayos preliminares ya realizados, pueden considerarse como positivos.

201

7. BIBLIOGRAFIA

1. A.R. von HIPPEL. "Dielectric Materials and Applications". Published by the Technology Press of M.I.T. and John Wiley and Sons, Inc., New York. Chapman and Hall Ltd. London. (1.954), 181.
2. S.C. SANE y R.L. COOK. "Effect of grinding and firing -- treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies". J. Ame. Ceram. Soc. 34 (1.951) 5, 145-151.
3. R.H. LESTER. "Subsieve particle size measurements on porcelain materials". Ame. Ceram. Soc. Bull. 37 (1.958) 3, 129-134.
4. I.A. BULAVIN y N.S. DEMIDOVA. "Effect of dispersion and mineralogical composition of bodies on the properties of high-voltage porcelain". Glass Ceramic, 29 (1.972) 11, - 751-755.
5. A.A. EL KOLALI e I.M.H. SALLAM. "Porcelain electrical insulators". Sprechsaal, 106 (1.973) 18, 712-718.
6. K.H. SCHÜLLER. "Der Einfluss des Quarzes auf die Gefügespannungen im Porzellan". Ber. Dtsch. Keram. Ges. 39 ---- (1.962) 5, 286-293.
7. "Porcelain exempte de quartz pour isolateurs". L'Indust. Ceram. (1.969) 622, 714.
8. P. JOHNSON y W.G. ROBINSON. "Development of pottery bodies-electrical porcelain". Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 74 (1.975) 4, 147-152.
9. M.D. ALVAREZ-ESTRADA. "Estudio sobre talcos españoles y

sus aplicaciones en dieléctricos para la alta frecuencia"
Tesis. Universidad Complutense de Madrid (1.950).

10. C.R. AUSTIN, H.Z. SCHOFIELD y N.L. HALDY. "Alumina in --
Whiteware". J. Ame. Ceram. Soc. 29 (1.946) 12, 341-354.
11. E.C. BLOOR. "Electrical porcelain: a review I. Production
aspects". J. Brit. Ceram. Soc. 7 (1.970) 3, 77-84.
12. A. DINSDALE y T.W. WILKINSON. "Strength of whiteware bo-
dies". Proc. Brit. Ceram. Soc. 6 (1.960) 119-136.
13. J.R. FLOYD, D.V. ROYCE y A. LIPPMAN, Jr. "Alumina impro-
ves properties of whiteware bodies". Ceram. Industr. 88
(1.967) 4, 108-111 y 139.
14. S.I. WARSHAW y R. SEIDER. "Comparison of strength of tri-
axial porcelain containing alumina and silica". J. Ame.
Ceram. Soc. 50 (1.967) 7, 337-343.
15. K.H. SCHÜLLER y H. KOCH. "Untersuchungen über die Gefü-
geausbildung im Porzellan VII. Einfluss der Teilchen-
grosse bei Tonerdeporzellan". Ber. Dtsch. Keram. Ges. 47
(1.970) 8, 478-434.
16. P.P. BUDNIKOV y G.N. MASLENNIKOVA. "Einfluss der Glaspha-
se auf einige charakteristische Eigenschaften von Hochs-
pannung/porzellan". Trans. 10th Inter. Ceram. Cong. Esto-
kolm (1.966) 155-166.
17. S. FERNANDEZ MURO y J.L. FERRANDO. "Porcelanas electro-
técnicas de alta resistencia mecánica". Bol. Soc. Esp. -
Cerám. y Vidr. 12 (1.973) 3, 167-171.
18. J.Ma. GONZALEZ PEÑA. "Relación entre las características

físicas del componente arcilloso y el comportamiento de las pastas cerámicas". Estudios Geológicos XXX (1.974) - 399-406.

19. R.W. GRIMSHAW. "The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials". Wiley Interscience. New York (1.971) 499-500.
20. Fa. SIEMENS AG. "Verfahren zur Herstellung von Körpern, insbesondere Isolatoren, aus Porzellanmassen". DBP-Anm - 80b, 12/06 S99 850, vom 11/441.968.
21. P. BOUDRAN, M. ENGUERRAND y R. DUCARRE. "Influence de la fraction granulométrique inférieure à 3 microns sur les caractéristiques des produits fabriqués". Bull. Soc. Fr. Ceram. (1.971) 91, 63-74.
22. E.C. BLOOR. "Plasticity: a critical survey". Trans. Brit. Ceram. Soc. 56 (1.957) 423-481.
23. E.C. BLOOR. "Plasticity in theory and practice". Trans. Brit. Ceram. Soc. 58 (1.959) 429-453.
24. W.O. WILLIAMSON. "Dimensional changes and microstructures of unfired clay products". Interceram, 17 (1.968) 199-204.
25. D.W. SKAWRAN y R.O. HECKROODT. "The influence of plastic clays on the ceramic properties of a whiteware body". In Interceram, 19 (1.970) 2, 107-111.
26. H. KOCH. "Über Zusammenhänge der Trockenbruchfestigkeit von Rohstoffen und Porzellanmassen". Sprechsaal, 100 -- (1.967) 17, 653-658.
27. H. KOCH. "Einfluss von Kaolinen und Tonen auf die mecha-

nische Festigkeit von Porzellan". Ber. Dtsch. Keram. Ges. 47 (1.970) 9, 538-544.

28. S.P. CHAUDHURI. "Influence of the mineralizers on the -- constitution of hard porcelain I. Mineralogical compositions". Ame. Ceram. Soc. Bull. 53 (1.974) 2, 169-171. -- "Ibid II. Microstructures". 3, 251-254.
29. H.E. SCHWIETE y C. ZOGRAPOU. "Einfluss von Mineralisatoren auf das Gefüge und die Festigkeit von Hartporzellan" Ber. Dtsch. Keram. Ges. 47 (1.970) 8, 471-477.
30. L. GION. "Les porcelaines à hautes performances". L'Indus Ceram. (1.971) 641, 471-475.
31. V. ALEIXANDRE. "La porosidad y su influencia sobre las - propiedades técnicas de los productos cerámicos". Bol. - Soc. Esp. Cerám. y Vidr. 10 (1.970) 2, 163-191.
32. R.F. VINES, J.O. SEMMELMAN, P.W. LEE y F.P. FONVIELLE, Jr. "Mechanisms involved in securing dense vitrified ceramics from prashaped partly crystalline bodies". J. Ame. Ceram. Soc. 41 (1.958) 8, 304-309.
33. "Discussion of Ryshkevitch paper by Winston Duckworth". J. Amer. Ceram. Soc. 36 (1.953) 2, 68.
34. J. PIEKARCZYK y R. PAMPUCH. "Microscopic study of pore - structure". Ceramurgia, 2 (1.976) 4, 177-183.
35. E.C. WILLIAMS, R.C. REID-JONES y D.T. DORRIL. "The physical properties and behaviour in kiln of hard electrical porcelain as interpreted from density measurements". -- Trans. Brit. Ceram. Soc. 62 (1.963) 405-420.

36. S.K. KHANDELWAL y R.L. COOK. "Effect of alumina additions on crystalline constituents and fired properties of electrical porcelain". Ame. Ceram. Soc. Bull. 49 (1.970) 5,-- 522-526.
37. T. WIEDMAN. "Beitrag zur Erfassung des Festigkeitsträgers im porzellan". Sprechsaal, 92 (1.959) 2, 29-30 y 3, 52-55.
38. D. PELIKAN y W. TUMMLERR. "Untersuchungen zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit von Porzellan durch technologische Massnahmen. (I)". Hemsdorfer Tech. Mitt.(1.966) 17, 527-536.
39. B.E. WAYE, M. ASHLEY, B. GIBSON, B. HALES y G. JAMES. "On the vitrification and fired properties of an electrical porcelain body". Trans. Brit. Ceram. Soc. 62 (1.963) 421-441.
40. F.W. SEARS y M.W. ZEMANSKY. "Física General". Edit. Aguilar (1.961) 489-490 y 499.
41. F. SINGER y S.S. SINGER. "Cerámica Industrial vol III". Edit. Urmo. Bilbao (1.971) 137-138.
42. C. SANCHEZ CONDE y J. GARCIA VICENTE. "Contribución al estudio de la influencia del aumento de la temperatura sobre algunas materias primas". Rev. Ciencia Aplic. 100 (1.964) 393-411.
43. J. M^a. GONZALEZ PEÑA y D. ALVAREZ-ESTRADA. "Un grupo de materias primas de la provincia de Zaragoza. I. Estudio fisicoquímico". Bol. Soc. Esp. Ceram. t Vidr. 9 (1.970) 2, 121-150. "Ibid II. Estudio tecnológico". 6, 795-812.

44. G. GARCIA RAMOS, F. GONZALEZ GARCIA, J. OLMEDO PUJOL y - J.L. PEREZ RODRIGUEZ. "Arcillas cerámicas de Andalucía V. Yacimientos de terrenos ígneos y sedimentos primarios de la provincia de Huelva. Comarcas de Sierra Morena y Andevalo". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr. 5 (1.966) 6, 791-821.
45. T.F. BATES y D.N. HINCKLEY. "Mineralogical petrology of the kaolin clays of the Piedmont and Coastal plain regions of Southern United States: Progress Report". 1 June, 1.958 - 1 June, 1.959. The Pennsylvania State University. University Park, Pa (1.959).
46. Electron Microscopy in Mineralogy. Edit. Board: P.E. Champness, J.M. Christie, J.M. Coley, A.H. Heuer, G. Thomas y N.J. Tighe. Springer-verlag, Berlin-Heidelberg-New York. (1.976) 147-148.
47. U. VALDRÉ. "Recent developments in the thinning of metallic and ceramic materials". Electron Microscopy in material Science. Part I. Third Course of the International School of Electron Microscopy. Edit. U. Valdré. International School of Electron Microscopy, Bolonia y F. Ruedl. Joint Research Center. Ispra Establishment, Ispra Varese (1.975) 160-161.
48. J.Mª. GONZALEZ PEÑA. "Aplicaciones de la microscopía electrónica al estudio del vidrio". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr. 8 (1.969) 3, 261-292.
49. S. BRENAUER, P.H. ELMETT y E. TELLER. "Absorption of ga-

- ses in multimolecular layers". J. Ame. Chem. Soc. 60 --
(1.968) 2, 309-319.
50. H.P. KLUG y L.E. ALEXANDER. "X-ray diffraction procedures"
John Wiley and Sons. New York-London-Sidney-Toronto ---
(1.974).
51. K. JASMUND. "Die silikatischen Tonminerale". Edit. Verlag
Chemie G.M.b.H. Weinheim Bergstr. (1.965).
52. G. BROWN. "The X-ray identification and crystal structu-
res of clay minerals". Edit. Miner. Soc. of London --
(1.957).
53. R.C. MacKENZIE. "The differential thermal analysis, vol I".
Edit. R.C. MacKenzie. Academic Press London and New York
(1.970).
54. H. BEUTELSPACHER y H.W. van der MAREL. "Atlas of Electron
Microscopy of clay minerals and their admixtures". Else-
vier Publishing Company. Amsterdam-London-New York(1.968).
55. W.F. WORRAL. "Clays and ceramic raw materials". Applied
Science Publishers Ltd. London. (1.975) 31.
56. D. ALVAREZ-ESTRADA. "Caracterización y aplicaciones téc-
nicas de una sericita española". Las Ciencias XXV (1.959)
3, 596-608.
57. D. ALVAREZ-ESTRADA y C. SANCHEZ CONDE. "Caracterisations
techniques de la sericite de "El Rosado" (Badajoz, Espa-
ne)". Silicates Industriels (1.962) 5, 1-7.
58. H.E. SCHWIETE y L. ZAGAR. "Bericht über den Stand der Ar-
beiten des Instituts für Gesteinshüttenkunde der T.H. Aa-
chen". Tonind. Ztg. 92 (1.968) 12, 470-478.

